



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemáticas e da Terra

Instituto de Geociências

Departamento de Geologia

**QUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS NIÓBIO-
TÂNTALO E FERRO-MANGANÊS EM MINERAIS DO SUBGRUPO DA
COLUMBITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

VIVIAN FERNANDES MOUTINHO

Trabalho de Conclusão de Curso

(Geologia – IGL-08)

Orientadores:

Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila – UFRJ

Dr. Reiner Neumann – CETEM

M. Sc. Felipe Emerson André Alves - UFRJ

Rio de Janeiro

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia

Trabalho Final de Curso (IGL-U08)

**QUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS NIÓBIO-
TÂNTALO E FERRO-MANGANÊS EM MINERAIS DO SUBGRUPO DA
COLUMBITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

VIVIAN FERNANDES MOUTINHO

Orientadores:

Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila – UFRJ

Dr. Reiner Neumann – CETEM

M. Sc. Felipe Emerson André Alves - UFRJ

Aprovada por:

Prof. Dr. José Carlos Sícoli Seoane (UFRJ) – Titular interno

Prof. Dr. Fabiano Richard Leite Faulstich (Museu Nacional - UFRJ) – Titular externo

**Rio de Janeiro
2019**

FICHA CATALOGRÁFICA

MOUTINHO; Vivian Fernandes

Quantificação das substituições isomórficas nióbio-tântalo e ferro-manganês em minerais do subgrupo da columbita por difração de raios x/ Vivian Fernandes Moutinho – Rio de Janeiro: UFRJ / IGEO, 2019

XIV, 64p, 29,7 cm

Trabalho Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2019.

Orientadores: Ciro Alexandre Ávila, Reiner Neumann, Felipe Emerson André Alves

1. Subgrupo da Columbita. 2. Parâmetros de Cela. 3. Tântalo. 4. Nióbio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Reiner Neumann, Felipe Alves e Ciro Ávila pelos ensinamentos, oportunidades e pela confiança. Foi uma honra desenvolver minha iniciação científica e meu trabalho de conclusão de curso com vocês.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), em especial ao Setor de Caracterização Mineral (SCT), pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho e pelas inúmeras oportunidades de aprendizado oferecidas durante meus quatro anos de iniciação científica no instituto.

Aos colegas de trabalho e amigos do SCT, por toda a ajuda oferecida, que contribuiu de forma direta ou indireta com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Ao geólogo Felipe de Lima da Silva pelas amostras cedidas, que foram extremamente importantes para a realização deste trabalho.

Ao Josimar Firmino Lima e Edivaldo da Conceição (Nininho), pela orientação e paciência na etapa de preparação das amostras, e também pela amizade e companheirismo ao longo dos últimos anos.

Aos meus amigos Miguel Neves e Amanda Benamor, por permanecerem sempre perto, mesmo depois de tantos anos. Aos amigos que encontrei na geologia e fizeram parte das ótimas histórias que levo comigo dessa caminhada: Fernanda Mattos, Gabriela Pereira, Gabriela Lopes, Lucas Batista e Hatus Felício. Sem vocês não teria sido tão leve e divertido.

Aos meus pais, Tereza e Marcus, pelo constante sentimento de apoio, compreensão e liberdade que vocês me passaram durante toda a faculdade, e à minha irmã, Liza, pela companhia e apoio nos momentos que eu mais precisei. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao Alvaro Balmant por ter acompanhado de perto cada momento de insegurança e cada conquista, sempre acreditando em mim e me encorajando. Obrigada por ter sido meu melhor amigo nestes últimos cinco anos, e por compartilhar sonhos comigo.

RESUMO

MOUTINHO, Vivian Fernandes. **Quantificação das substituições isomórficas nióbio-tântalo e ferro-manganês em minerais do subgrupo da columbita por difração de raios x**. Rio de Janeiro, 2019, 64p. Trabalho Final de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

Os minerais do subgrupo da columbita compõem uma solução sólida completa, com fórmula geral AB_2O_6 , onde o sítio A é ocupado predominantemente por Fe^{2+} e Mn^{2+} e o sítio B por Ta^{5+} e Nb^{5+} . Os cátions de ambos os sítios coordenam seis átomos de oxigênio, formando octaedros de AO_6 e BO_6 . O comprimento das ligações entre Ta e O é maior que das ligações Nb-O, e o raio iônico do Mn^{2+} é maior que o do Fe^{2+} em coordenação octaédrica. Desta forma, maiores teores de Mn e Ta, em relação a Fe e Nb, podem causar expansões nos parâmetros de cela destes minerais. A partir do refinamento de difratogramas pelo método de Rietveld, foi calculada a dimensão de cada eixo cristalográfico dos minerais do subgrupo da columbita, e comparada aos teores de Ta e Fe obtidos em análise química por fluorescência de raios X. Foi observado alto grau de correlação ($R^2=0,86$) entre os teores de Ta e o comprimento do eixo a . As dimensões dos parâmetros de cela permitiram a classificação dos minerais do subgrupo da columbita presentes em cada amostra de acordo com o seu grau de ordem catiônica. Considerando apenas as amostras com alto grau de ordem catiônica, o ajuste dos dados foi otimizado, sendo obtido $R^2=0,99$ para uma equação que relaciona os teores de Ta e o eixo b , e $R^2=1$ para teores de Fe e o eixo a . Também foi observada uma relação direta entre a composição química e os volumes de cela das amostras ordenadas. As equações que melhor descrevem as relações encontradas são $nTa=(b-5,7251)/0,0193$ e $nFe=(14,447-a)/0,1908$. Estas equações podem ser utilizadas para determinar os teores de Ta, Nb, Fe e Mn em minerais do subgrupo da columbita com alto grau de ordem catiônica, utilizando os parâmetros de cela, que podem ser obtidos por refinamento pelo método de Rietveld. Essa metodologia permite o cálculo da composição química majoritária destes minerais simultaneamente à quantificação de todas as fases cristalinas da amostra.

Palavras-chave: minerais do subgrupo da columbita, parâmetros de cela, método de Rietveld.

ABSTRACT

MOUTINHO, Vivian Fernandes. **Quantification of niobium-tantalum and iron-manganese isomorphic substitutions in columbite subgroup minerals by X-ray diffraction**. Rio de Janeiro, 2019, 64p. Trabalho Final de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

Columbite-subgroup minerals (CGM) have the general formula AB_2O_6 and form a complete solid solution, in which A is mostly filled by Fe^{2+} and Mn^{2+} , and B by Ta^{5+} and Nb^{5+} . Both A and B cations coordinate six oxygen atoms, forming AO_6 and BO_6 octahedra. Since Ta-O bond length is larger than Nb-O, and the sixfold-coordinated ionic radius for Mn^{2+} is larger than that for Fe^{2+} , higher amounts of Ta and Mn may cause expansions in the CGM cell parameters. The dimensions of *a*, *b* and *c* axes from 11 CGM samples were obtained by Rietveld refinement, and compared to the Ta and Fe contents obtained by X-ray fluorescence. The graph correlating Ta contents and axis *a* dimensions show a strong interconnection between these two factors ($R^2=0,86$). The cationic order of the samples was determined by the plotting of the axes dimensions on an *a-c* diagram. Considering only the five ordered CGM samples, the data showed better adjustment to the trend line, with a $R^2=0,99$ between Ta contents and the *b* axis and $R^2=1$ between Fe and *a* axis. A straight relationship between the chemical composition of the ordered samples and their cell volume was also observed. The equations that better describe the determined correlations are $nTa=(b-5,7251)/0,0193$ and $nFe=(14,447-a)/0,1908$. These two equations may be used to calculate Ta, Nb, Fe and Mn contents in highly ordered CGM, by their cell parameter dimensions, which can be obtained from the Rietveld refinement. This methodology allows calculation of the main chemical composition from CGM samples simultaneously to the quantification of all crystalline phases in the sample.

Key-words: columbite group minerals, cell parameters, Rietveld method.

SUMÁRIO

CAPA.....	i
CONTRACAPA.....	ii
FICHA CATALOGRÁFICA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO	3
3 O MÉTODO DE RIETVELD	4
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
4.1 Materiais	7
4.2 Preparação de Amostras.....	10
4.3 Difratometria de Raios X (DRX).....	16
4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	18
4.6 <i>Annealing</i>	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
5.1 Análises por MEV/EDS.....	23
5.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	30
5.3 Análise Qualitativa por Difração de Raios X	33
5.4 Refinamento pelo Método de Rietveld	34
5.5 Ordem catiônica das amostras	39
5.6 Correlação entre parâmetros de cela e composição química	42
5.7 Aplicação das equações	50
5.8 Tratamento por <i>Annealing</i>	52
6 CONCLUSÕES	55
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Informações das amostras utilizadas.	7
Tabela 2 - Estruturas utilizadas no refinamento pelo Método de Rietveld, banco de dados e referência de cada uma.	17
Tabela 3 - Condição analítica para cada janela espectral.	18
Tabela 4 - Média das análises químicas pontuais obtidas por EDS. Valores expressos em % de massa de óxidos (wt%), normalizado para 100%, e em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>), calculados para base de seis átomos de oxigênio. N indica o número de análises pontuais realizadas em cada amostra e DP o desvio padrão.	29
Tabela 5- Composição química <i>bulk</i> de cada amostra obtida por espectrometria de FRX. (Média = teores médios de um total de três análises por amostra, expressos em % de massa de óxidos; DP = desvio padrão).	31
Tabela 6 - Composição química dos MSGC, expressas em % de massa de óxidos normalizada para 100%, e fórmula química calculada, em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>), para base de seis átomos de oxigênio. Dados calculados a partir da composição química <i>bulk</i> medida por espectrometria de FRX.	32
Tabela 7 - MSGC interpretados para cada amostra, seus respectivos códigos do banco de dados PDF-04+, e os minerais acessórios identificados durante interpretação qualitativa dos difratogramas no software Bruker Diffrac. EVA 5.0	34
Tabela 8 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld: quantificação das fases minerais (expressas em % de massa), parâmetros de cela (expressos em angstrom (Å) para a dimensão dos eixos e em Å ³ para o volume da cela unitária) e indicadores estatísticos de refinamento.	35
Tabela 9 - Composição química das amostras calculada a partir da quantificação de fases pelo método de Rietveld. Teores expressos em % de massa de óxidos.	37
Tabela 10 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld da amostra VG-04 (0,5 Å). Composição mineralógica do concentrado, obtida pela quantificação de fases (expressa em % de massa), e parâmetros de cela dos MSGC da amostra (Å e Å ³).	50

Tabela 11 - Teores medidos e calculados dos principais constituintes dos MSGC, expressos em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>), calculados para uma base de 6O.....	51
--	----

Tabela 12 - Parâmetros de cela dos MSGC presentes nas amostras após tratamento por <i>annealing</i> , obtidos no refinamento pelo método de Rietveld. Os valores estão expressos em angstrom (Å) para a dimensão dos eixos, e em Å ³ para o volume da cela unitária.	53
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura atômica dos minerais do sugbrupo da columbita (Modificado de Balassone <i>et al.</i> , 2015).	1
Figura 2 - Grãos de MSGC coletados a partir dos concentrados de minerais pesados de pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei. CA7: corpo A da mina da Volta Grande. VG-01: pegmatito Urubu.	8
Figura 3 - Cristais bem formados de MSGC utilizados no presente trabalho. R2-3253, R2-2819 e R-1348: província pegmatítica da Borborema, Frei Martinho/PB. R-3246: mina Pocinhos, Picuí/PB. R-3239: mina do Curtume, Picuí/PB. FUMAL: corpo pegmatítico Fumal, Nazareno/MG. M-03: Spargoville/WA (Australia). F-32 e F-165: proveniência desconhecida.	9
Figura 4 - (A) Fração 0,5 A do concentrado de minerais pesados VG-04 (B) Grãos de columbita da amostra VG-04 (0,5 A) (Silva <i>et al.</i> , 2016).	10
Figura 5 - (A) material saprolítico sendo deslamado para eliminação dos minerais muito finos, de granulometria argila e silte. (B) Peneiramento em malha de 2 mm para descarte dos grãos muito grossos. (C) Concentrado de minerais pesados no centro da bateia.....	11
Figura 6 - (A) Separação em meio denso (iodeto de metileno) de concentrado obtido em campo. (B) Detalhe dos produtos obtidos na separação por meio denso, com destaque para o material afundado, que concentra os minerais de interesse... 11	
Figura 7 - (A) Separador magnético isodinâmico Frantz e (B) estereomicroscópio Zeiss.	12
Figura 8 - Fração 0,5A, na qual concentram-se os MSGC dos concentrados de minerais pesados das amostras CA7 e VG-01.	13
Figura 9 - (A) Serra de corte Discoplan-TS e (B) alíquotas obtidas para análises por DRX e MEV.....	13
Figura 10 - (A) Seções polidas de MSGC para análise por MEV/EDS. (B) Equipamento Sputter Coater, no qual as seções polidas foram recobertas por carbono.	14

Figura 11 - (A) Moinhos McCrone, (B) jarro plástico com meio moedor de ágata, (C) amostra após pulverização no moinho McCrone e (D) amostras secas e dispostas em suporte <i>backload</i> prontas para análise por DRX.	15
Figura 12 - Diagrama <i>a-c</i> para MSGC. A linha pontilhada marca o limite de amostras completamente desordenadas e o polígono na parte inferior do diagrama corresponde ao intervalo de ocorrência de amostras completamente ordenadas e livres de impurezas (Modificado de Ercit <i>et al.</i> , 1995).	20
Figura 13 - Amostras em cadinhos de alumina (ou platina) e forno mufla acoplado a cilindro de N ₂ para <i>annealing</i>	22
Figura 14 - Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV dos grãos composicionalmente homogêneos de MSGC das amostras R2-3253, F-165, R2-2819 e R-3246.	23
Figura 15 - Imagens de elétrons retroespalhados das amostras M-03, F-32, CA7 e R-1348.	24
Figura 16 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra R-3239. As duas imagens correspondem ao mesmo grão, mas na imagem da direita há acréscimo de 80% dos níveis de contraste da imagem. Com o aumento de contraste, foi possível observar zonas mais escuras do que o restante do grão, com maior quantidade de poros, que foram demarcadas pelas linhas pontilhadas. Estas zonas acompanham duas fraturas da amostra, e são enriquecidas em Fe e Nb em relação às zonas mais claras.	25
Figura 17 - Imagens de elétrons retroespalhados da amostra FUMAL e de um dos grãos do concentrado de minerais pesados VG-01.	26
Figura 18 – (A) Grão heterogêneo da amostra VG-01, com diferentes composições de MSGC: (i) $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})(\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25})_2\text{O}_6$ (ii) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_6$ e (iii) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_2\text{O}_6$. Área delimitada pelo polígono vermelho está ampliada na imagem B. (B) Região com intensa solução sólida entre os MSGC e alterações para microlita.	26
Figura 19 - Zoneamento oscilatório em grãos das amostras R-1348 e VG-01, marcado por enriquecimento em Nb nas zonas mais escuras, e em Ta nas zonas mais claras. No grão da amostra R-1348 as bandas de zoneamento estão	

delimitadas pela linha tracejada e são destacadas três análises químicas pontuais em diferentes zonas: (i) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45})_2\text{O}_6$ e (ii)

$(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$; (iii) $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Nb}_{0.45}\text{Ta}_{0.55})_2\text{O}_6$ 27

Figura 20 - Inclusões identificadas nos grãos de MSGC analisados por MEV. Xtm = xenotímio; Zrn = zircão; Pcl = pirocloro. (A) Xenotímio-(Y). (B) Zircão (mineral tabular mais escuro) e minerais do grupo do pirocloro (mais claro). (C) Minerais do supergrupo do pirocloro (com U, Pb e Th). (D) Minerais do supergrupo do pirocloro (com altos teores de Pb). (E) Xenotímio-(Y). (F) Minerais do supergrupo do pirocloro (ricos em U). 27

Figura 21 - Diagrama de classificação dos MSGC, a partir da relação entre os átomos principais que ocupam seus sítios A e B, calculada a partir das análises pontuais em MEV/EDS. Os marcadores menores representam as análises pontuais, enquanto os maiores correspondem à média aritmética das análises pontuais. 30

Figura 22 - Diagrama de classificação dos MSGC, a partir dos teores dos elementos constituintes dos MSGC, obtidos na análise química por Fluorescência de Raios-X (FRX). 33

Figura 23 - Resultado do refinamento das amostras M-03 e R2-2819. As curvas em azul correspondem ao espectro medido, e em vermelho ao calculado. As curvas de cor cinza abaixo dos espectros representam o resíduo do refinamento. A quantificação de fases da amostra é observada na extremidade superior direita de cada difratograma. 36

Figura 24 - Conciliação das composições químicas medidas em análises por espectrometria de FRX e calculadas com base nas composições mineralógicas quantificadas pelo método de Rietveld (DRX). Foram considerados apenas os teores acima de 1% para a conciliação. 38

Figura 25 - Conciliação das composições químicas medidas em análises por espectrometria de FRX e calculadas com base nas composições mineralógicas quantificadas pelo método de Rietveld (DRX). Nesta conciliação, constam apenas os elementos predominantes dos minerais de interesse. 38

Figura 26 - Diagrama *a-c* para MSGC, com parâmetros de cela obtidos por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld (Ercit *et al.*, 1995) 39

Figura 27 – Grau de ordem catiônica das amostras, em ordem crescente, calculada a partir da equação de Ercit (1986).	40
Figura 28 – Comparação das dimensões de eixo <i>a</i> de cada amostra: as barras em azul correspondem às dimensões calculadas pela equação de Ercit <i>et al.</i> (1995) e em verde às dimensões medidas a partir do refinamento pelo método de Rietveld. As amostras estão dispostas em ordem crescente de grau de ordem catiônica.	41
Figura 29 - Gráfico de correlação entre os teores de Ta, em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>) e os parâmetros de cela unitária. (A) Ta vs eixo <i>a</i> , (B) Ta vs eixo <i>b</i> , e (C) Ta vs eixo <i>c</i> e (D) Ta vs volume de cela (Å ³).	44
Figura 30 - Gráfico de correlação entre os teores de Ta das 5 amostras ordenadas, em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>) e os parâmetros de cela unitária. (A) Ta vs eixo <i>a</i> , (B) Ta vs eixo <i>b</i> , e (C) Ta vs eixo <i>c</i> e (D) Ta vs volume de cela (Å ³).	45
Figura 31 - Gráfico de correlação entre os teores de Fe, em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>) e os parâmetros de cela unitária. (A) Fe vs eixo <i>a</i> , (B) Fe vs eixo <i>b</i> , e (C) Fe vs eixo <i>c</i> e (D) Fe vs volume de cela (Å ³).	48
Figura 32 - Gráfico de correlação entre os teores de Fe das 5 amostras ordenadas, em átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>) e os parâmetros de cela unitária. (A) Fe vs eixo <i>a</i> , (B) Fe vs eixo <i>b</i> , e (C) Fe vs eixo <i>c</i> e (D) Fe vs volume de cela (Å ³).	49
Figura 33 - Diagrama a-c para MSGC (Ercit <i>et al.</i> , 1995) após <i>annealing</i> , com parâmetros de cela obtidos por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.	53

1 INTRODUÇÃO

Os minerais do subgrupo da columbita (MSGC) são as principais fontes de tântalo (Ta) e nióbio (Nb), elementos estratégicos em indústrias de alta tecnologia. O uso deles neste setor promoveu aumento expressivo em sua demanda, chegando a uma taxa de crescimento anual de 4,7% para o Ta e 10% para o Nb (Sanchez-Segado *et al.*, 2017). Esses minerais, e outros que também são carreadores de Ta e Nb, como os minerais do supergrupo do pirocloro, ocorrem principalmente como fases acessórias em pegmatitos graníticos, mas também podem ser encontrados em rochas ígneas alcalinas e carbonatíticas (Cerny & Ercit, 1989).

O subgrupo da columbita é composto por óxidos ortorrômbicos que compõem uma solução sólida, com fórmula geral AB_2O_6 , na qual a posição A é ocupada por Fe^{2+} e Mn^{2+} e a B, por Ta^{5+} e Nb^{5+} (Sturdivant, 1930). Outros, como Fe^{3+} , Mg, Ca, Sc, Ti, Sn e W podem ocorrer em menores concentrações nesses minerais (Cerny & Ercit, 1989; Ercit *et al.*, 1995; Dos Santos *et al.*, 2001; Graupner *et al.*, 2010; Balassone *et al.*, 2015). As posições A e B representam sítios cristalquímicos com coordenação octaédrica, ou seja, cada cátion coordena seis átomos de oxigênio. Os octaedros de BO_6 unem-se pelas arestas paralelamente ao eixo b , em camadas duplas que se empilham a camadas simples de octaedros de AO_6 (Balassone *et al.*, 2015). Os octaedros de AO_6 também são unidos pelas arestas no sentido do eixo b , e as camadas de AO_6 e BO_6 conectam-se a partir dos vértices dos octaedros, na direção do eixo a . (Figura 1).

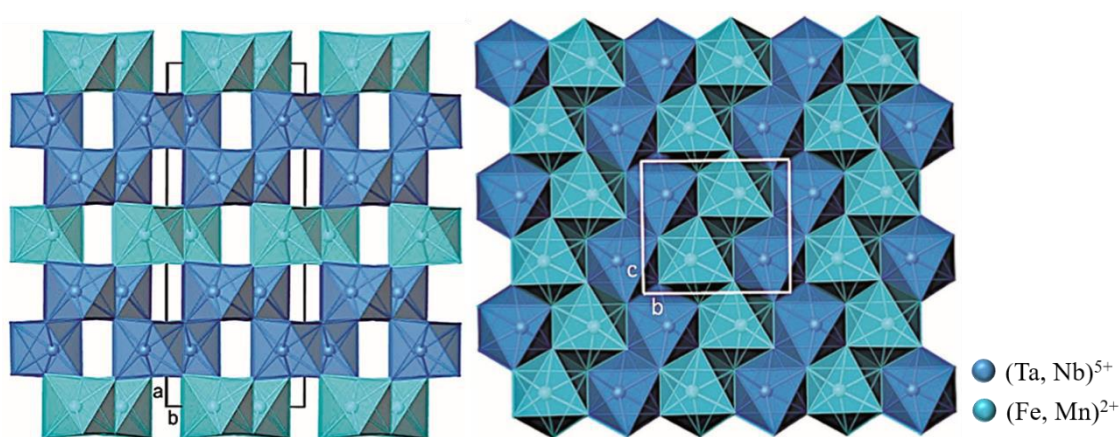


Figura 1- Estrutura atômica dos minerais do sugbrupo da columbita (Modificado de Balassone *et al.*, 2015).

Tanto o Nb^{+5} quanto o Ta^{+5} apresentam o mesmo raio iônico efetivo ($0,78\text{\AA}$) para coordenação octaédrica. No entanto, a massa atômica do Ta ($A_{\text{Ta}} \approx 181$ u) é muito maior do que a do Nb ($A_{\text{Nb}} \approx 93$ u). Esta característica promove diferentes forças de ligação entre cada um destes elementos e o oxigênio: a constante de força entre íons de tântalo e oxigênio (Ta-O) é mais fraca do que entre nióbio e oxigênio (Nb-O) (Husson *et al.*, 1979). Visto que os módulos de constantes de força são inversamente proporcionais ao comprimento das ligações (Gordy, 1946), estima-se um maior comprimento para a ligação Ta-O do que para a ligação Nb-O. Isto já foi calculado para outros minerais similares e compostos de Ta e Nb (Sim & Sutton, 1976). O Fe e Mn, por sua vez, apresentam diferentes raios iônicos em coordenação octaédrica ($\text{Fe}^{2+} = 0,75$ Å e $\text{Mn}^{2+} = 0,81$ Å) (Shannon, 1976).

Presume-se que variações nos teores de Ta, Nb, Fe e Mn nestes minerais podem acarretar em expansões ou contrações no retículo cristalino, o que pode ser dimensionado pela variação dos parâmetros de cela. Caso essa relação exista e possa ser descrita por uma equação, os teores destes elementos nos MSGC poderiam ser calculados a partir dos parâmetros de cela unitária. A determinação quantitativa dos teores destes elementos nos MSGC pode ser obtida a partir de diversos métodos analíticos de caracterização mineral. No entanto, ainda não foi descrito um método para a quantificação dos teores destes elementos a partir da difração de raios X, técnica amplamente utilizada em indústrias e centros de pesquisa para identificação e quantificação de fases minerais. A difração de raios X requer pouco tempo para preparação das amostras e garante rápida obtenção dos dados. Além disso, permite a quantificação de fases de amostra global (*bulk*) simultânea à obtenção de parâmetros estruturais, como a dimensão dos parâmetros de cela, a partir do refinamento dos difratogramas pelo método de *Rietveld*.

Este trabalho pretende investigar a relação dos teores de Ta, Nb, Fe e Mn com os parâmetros de cela unitária nos MSGC e propor uma rotina de quantificação destes elementos a partir do método de *Rietveld*, simultaneamente à quantificação de fases minerais na amostra *bulk*.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o estudo da relação entre os teores de Ta, Nb, Fe e Mn e os parâmetros de cela em MSGC, e a determinação de uma equação que descreva estas relações. A finalidade desse objetivo é o uso da equação estabelecida para quantificar a substituição isomórfica Nb-Ta e Fe-Mn em MSGC, pelo método de Rietveld.

3 O MÉTODO DE RIETVELD

O método de refinamento de espectro de difração de raios X multifásico total (método de *Rietveld*) é uma técnica de refinamento de estruturas cristalinas que marcou um grande avanço ao ampliar o uso da difração de raios X como ferramenta quantitativa (Dinnebier & Billinge, 2008). A quantificação de fases a partir de dados de difração de raios X (DRX) é amplamente utilizada para caracterização de minérios e para controle de processos na indústria mineral (Knorr & Neumann, 2012). O cálculo dos parâmetros de cela unitária, coordenadas dos átomos, o tamanho e forma dos cristalitos de uma dada estrutura refinada são algumas das consequências desse processo de quantificação.

A análise de amostras pulverizadas por difração de raios X tem como resultado um difratograma caracterizado por picos, ou reflexões, com maiores intensidades em determinadas posições. O método de *Rietveld* fornece a descrição precisa da forma destes picos, permitindo a obtenção de características estruturais dos materiais analisados a partir da determinação da altura, largura e posição das reflexões (Saravanan, 2018).

Este método foi inicialmente descrito para a difração de nêutrons, permitindo o refinamento dos parâmetros estruturais, mesmo com a presença de reflexões sobrepostas em dados de difração obtidos pelo método do pó (Rietveld, 1967). Como a difração de nêutrons apresenta picos Gaussianos, Rietveld (1967) concluiu que um pico composto pode ser entendido como o total da soma de todos os picos Gaussianos constituintes, que representam as reflexões individuais de Bragg, apresentando uma equação que descreve a contribuição de cada pico constituinte para o pico composto. Posteriormente, Rietveld (1969) desenvolveu o método também para a difração de raios X, incluindo o refinamento dos parâmetros de perfil das reflexões, simultaneamente ao refinamento de estruturas cristalinas.

O método considera que cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro caracterizado pela intensidade e posição dos picos. A superposição de espectros de difração se dá por simples adição e a porcentagem de uma fase mineral na amostra total é proporcional à integral da superfície do espectro desta fase menos o *background*. O modelamento de cada fase deve considerar os parâmetros instrumentais para correção do zero do equipamento, além dos parâmetros estruturais e de cristalinidade dos materiais analisados (Philippo *et al.*, 1997). Atualmente existem inúmeros softwares que

utilizam o método de Rietveld no refinamento de difratogramas de amostras pulverizadas. Alguns se destacam por serem amplamente utilizados para as mais diversas classes de estruturas, como o FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993) e o GSAS (Larson & von Dreele, 2000), que são gratuitos, e o TOPAS, da Bruker-AXS (Cheary *et al.*, 2004).

A minimização da diferença entre o espectro medido e calculado é a base para o refinamento de difratogramas digitais de raios X. No entanto, enquanto outros métodos utilizam reflexões individuais, o método de Rietveld utiliza todas as reflexões medidas para cada fase no ajuste, minimizando o problema de sobreposição de picos. Outra vantagem deste método é a capacidade de corrigir matematicamente o efeito da orientação preferencial dos minerais, permitindo uma estimativa mais precisa da proporção relativa de fases presentes na amostra (Ortiz *et al.*, 2000). Apesar da possibilidade de correção da orientação preferencial, é importante evitar a orientação dos minerais já na preparação das amostras, garantindo que o refinamento seja o mais simples possível, e independente de correções matemáticas. Outro efeito negativo que deve ser considerado pode ocorrer pela presença de goethita, hematita e magnetita, que apresentam microabsorção de radiação $\text{CuK}\alpha$ muito mais intensa do que as demais fases minerais às quais esses minerais usualmente ocorrem associados. Esse efeito, por sua vez, pode ser eliminado com o uso de outro tipo de radiação ou minimizado pela diminuição no tamanho das partículas na etapa de moagem da amostra. Neste segundo caso, deve-se tomar cuidado para que a sobremoagem não afete a cristalinidade dos minerais presentes na amostra (Neumann *et al.*, 2010).

Para garantir precisão na quantificação de fases é necessário conhecer a estrutura atômica dos materiais estudados. A presença de minerais com posições cristal químicas capazes de acomodar diferentes elementos pode dificultar a quantificação das fases minerais de uma amostra. No geral, os elementos capazes de se substituírem dentro de uma mesma posição possuem diferenças mínimas de raio iônico e carga. Nos casos em que as variações composicionais são muito extensivas, estas pequenas diferenças de raio iônico e de comprimento das ligações podem acarretar em variações nos parâmetros de cela unitária de um mineral. Desta forma, é essencial que a estrutura cadastrada no banco de dados e selecionada para o refinamento de minerais que compõem séries isomórficas seja equivalente, ou muito semelhante, à fase presente no material analisado. As variações nos parâmetros de cela nestes minerais podem ser não-lineares e

distintas para os diferentes eixos que descrevem a cela unitária. No entanto, é comum haver uma relação nítida entre os parâmetros de cela e a composição química, que eventualmente pode ser descrita por uma função matemática, e utilizada para aumentar a quantidade de informações adquiridas em análises quantitativas pelo método de *Rietveld* (Knorr & Neumann, 2012; Neumann *et al.* 2014; Dos Santos *et al.* 2017).

Knorr & Neumann (2012) aplicaram os parâmetros de cela da goethita (FeOOH) como restrição para a ocupação do sítio de ferro, que pode ser substituído por alumínio, para obter o cálculo da substituição de Fe por Al neste mineral. Posteriormente, o refinamento de substituições isomórficas pelo método de *Rietveld* foi implementado e testado com sucesso por Neumann *et al.*, (2014) em amostras de goethita e hematita. Dos Santos *et al.*, (2017) também desenvolveu uma metodologia semelhante para a substituição de Ca por Mg em calcita magnesiana e dolomita.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram utilizadas onze amostras de MSGC de diversas proveniências (Tabela 1).

Tabela 1 – Informações das amostras utilizadas.

Sigla	Tipo de amostra	Município/UF	Contexto Geológico	Contexto Local
VG-01	Concentrado de minerais pesados	Nazareno/MG	Província Pegmatítica de São João del Rei, Cinturão Mineiro, Cráton do São Francisco.	Pegmatito Urubu
CA7	Concentrado de nióbio-tântalo	Nazareno/MG	Província Pegmatítica de São João del Rei, Cinturão Mineiro, Cráton do São Francisco.	Mina da Volta Grande (Corpo A)
FUMAL	Cristal bem formado ($\cong 2$ cm)	Nazareno/MG	Província Pegmatítica de São João del Rei, Cinturão Mineiro, Cráton do São Francisco.	Pegmatito Fumal
R2-3253	Cristal ($\cong 2$ cm) em matriz pegmatítica	Frei Martinho/PB	Província Pegmatítica da Borborema, Faixa Seridó, Província Borborema.	-
R2-2819	Cristal ($\cong 2$ cm) em matriz pegmatítica	Frei Martinho/PB	Província Pegmatítica da Borborema, Faixa Seridó, Província Borborema.	-
R-1348	Cristal bem formado ($\cong 2$ cm)	Frei Martinho/PB	Província Pegmatítica da Borborema, Faixa Seridó, Província Borborema.	-
R-3246	Cristal bem formado ($\cong 3$ cm)	Picuí/PB	Província Pegmatítica da Borborema, Faixa Seridó, Província Borborema.	Mina Pocinhos
R-3239	Cristal bem formado ($\cong 3,5$ cm)	Picuí/PB	Província Pegmatítica da Borborema, Faixa Seridó, Província Borborema.	Mina do Curtume
M-03	Cristal bem formado ($\cong 4$ cm)	Spargoville/WA (Austrália)	Cinturão Norseman-Wiluna, Província Goldfields, Cráton Yilgarn.	-
F-32	Cristal bem formado ($\cong 3$ cm)	-	Desconhecido	-
F-165	Cristal bem formado ($\cong 1,6$ cm)	-	Desconhecido	-

As amostras VG-01 e CA7, que correspondem a dois concentrados de minerais pesados (Figura 2), foram obtidas durante o projeto Volta Grande (Neumann *et al.*, 2018). Entre as nove amostras de cristais bem formados livres ou em matriz pegmatítica (Figura 3), três foram cedidas por professores da UFRJ, quatro foram compradas e duas foram fornecidas pelo geólogo Felipe de Lima da Silva.

A amostra VG-01 é um concentrado de minerais pesados proveniente do corpo pegmatítico Urubu, e a amostra FUMAL corresponde a um cristal de columbita do pegmatito Fumal, ambos localizados nas adjacências dos corpos pegmatíticos lavrados

em Ta, Nb e Sn na mina da Volta Grande. A amostra CA7 é um concentrado de nióbio-tântalo produzido a partir do beneficiamento do corpo pegmatítico A da mina da Volta Grande (Alves, 2017). Os corpos Urubu, Fumal e os pegmatitos da mina da Volta Grande localizam-se no município de Nazareno, estado de Minas Gerais. Pertencem à Província Pegmatítica de São João del Rei (Francesconi, 1972) e estão inseridos no contexto geológico do Cinturão Mineiro, na borda meridional do Cráton do São Francisco (Ávila *et al.*, 2010).



Figura 2 - Grãos de MSGC coletados a partir dos concentrados de minerais pesados de pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei. CA7: corpo A da mina da Volta Grande. VG-01: pegmatito Urubu.

As amostras R2-3253, R2-2819, R-1348, R-3246 e R-3239 são MSGC que ocorrem em pegmatitos da Província Pegmatítica da Borborema (Scorza, 1944), localizada na porção oriental da faixa de dobramentos Seridó, Província Borborema. Os pegmatitos desta província, em geral, apresentam: i) zona externa constituída essencialmente por muscovita; ii) zona intermediária composta por quartzo, feldspato e mica, na qual concentram-se minerais de interesse econômico como “columbita-tantalita” e berilo; e iii) zona mais interna com núcleo de quartzo leitoso e rosáceo (Santos *et al.*, 2018). Entre estas, as amostras R2-3253, R2-2819 e R-1348 são provenientes do município de Frei Martinho, enquanto a amostra R-3246 foi obtida na Mina Pocinhos e a R-3239 na Mina do Curtume, ambas localizadas no município de Picuí, todas no estado da Paraíba.

A amostra M-03 é proveniente de um corpo pegmatítico de Spargoville, cinturão Norseman-Wiluna, na porção leste da Província Goldfields, Cráton Yilgarn, no Oeste da Austrália. Essa área é intrudida por diversos corpos pegmatíticos mineralizados em

tântalo (Melcher *et al.*, 2017). A região foi marcada por uma série de escavações realizadas para prospecção de columbita após 1945, e apresenta corpos pegmatíticos arqueanos zonados, com zona externa de quartzo-microclínio-muscovita, intermediária com abundância de albita e núcleo composto por quartzo branco (Jacobson *et al.*, 2007). Os grãos de MSGC dos corpos pegmatíticos de Spargoville estudados por Melcher *et al.* (2017) apresentam substituição por minerais do grupo do pirocloro ricos em Pb e U e alto teor de elementos terras raras (ETR).

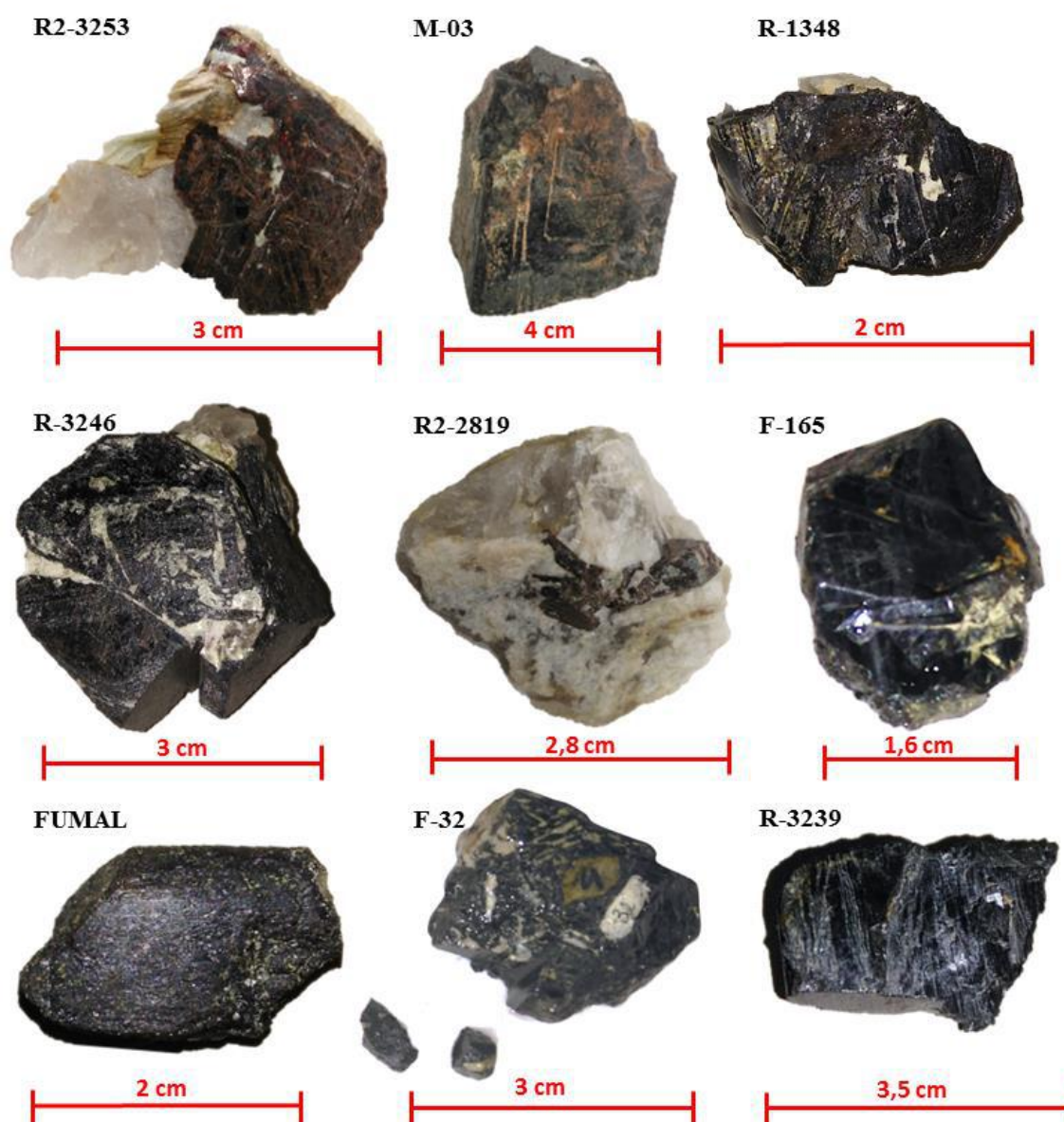


Figura 3 - Cristais bem formados de MSGC utilizados no presente trabalho. R2-3253, R2-2819 e R-1348: província pegmatítica da Borborema, Frei Martinho/PB. R-3246: mina Pocinhos, Picuí/PB. R-3239: mina do Curtume, Picuí/PB. FUMAL: corpo pegmatítico Fumal, Nazareno/MG. M-03: Spargoville/WA (Australia). F-32 e F-165: proveniência desconhecida.

Para testar as relações propostas pelo trabalho, foi utilizada a amostra VG-04 (0,5 A). Esta amostra é um concentrado de minerais pesados (Figura 4-A) da Província Pegmatítica de São João del Rei, cujos MSGC (Figura 4-B) foram analisados em MEV/EDS por Silva *et al.* (2016).

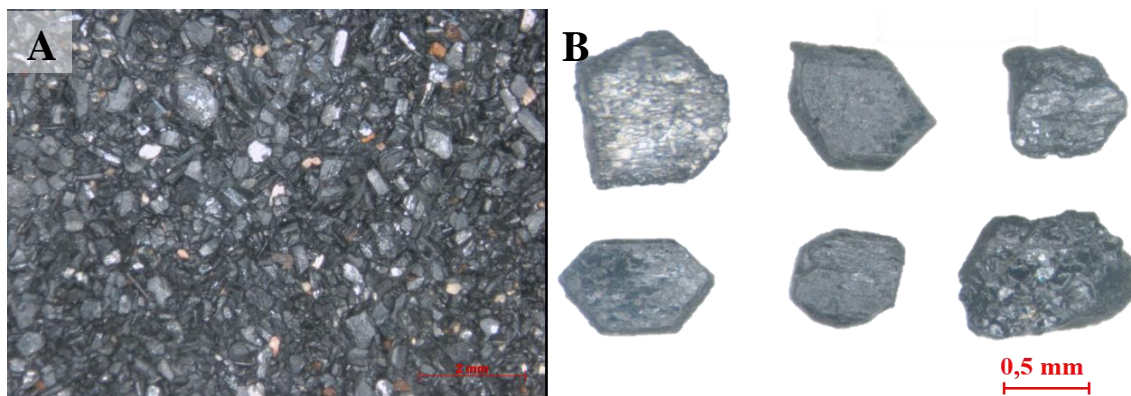


Figura 4 - (A) Fração 0,5 A do concentrado de minerais pesados VG-04 (B) Grãos de columbita da amostra VG-04 (0,5 A) (Silva *et al.*, 2016).

4.2 Preparação de Amostras

Foram retiradas duas alíquotas de cada amostra: uma para análise por MEV/EDS e outra que foi utilizada para análise por difração de raios X (DRX), análise química por fluorescência de raios X (FRX) e tratamento por *annealing*. Para estabelecer a correlação que este trabalho propõe, é necessário obter a composição química exata da amostra total analisada por DRX. Portanto, para evitar variações composicionais devido à presença de zoneamentos, inclusões e minerais de alteração, foi utilizada exatamente a mesma alíquota para estes três últimos procedimentos.

A amostra VG-01 correspondia inicialmente à aproximadamente 20 kg de material saprolítico coletados no corpo pegmatítico Urubu. Este material foi deslamado (Figura 5-A), peneirado a 2 mm para eliminar os grãos grossos (Figura 5-B) e bateado em leito ativo (Figura 5-C), visando a obtenção de um concentrado de minerais pesados em campo, com o intuito de facilitar o transporte do material e as etapas de laboratório.



Figura 5 - (A) material saprolítico sendo deslamado para eliminação dos minerais muito finos, de granulometria argila e silte. (B) Peneiramento em malha de 2 mm para descarte dos grãos muito grossos. (C) Concentrado de minerais pesados no centro da bateia.

As etapas a seguir foram realizadas em laboratório, no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O concentrado obtido em campo foi separado em meio denso, com iodeto de metileno (Figura 6-A), de densidade igual a 3.330 kg/m^3 , para eliminação dos grãos leves da matriz pegmatítica. Como os MSGC possuem densidade média de 6.300 kg/m^3 , eles se acumulam na porção afundada (Figura 6-B). O produto flutuado foi arquivado.

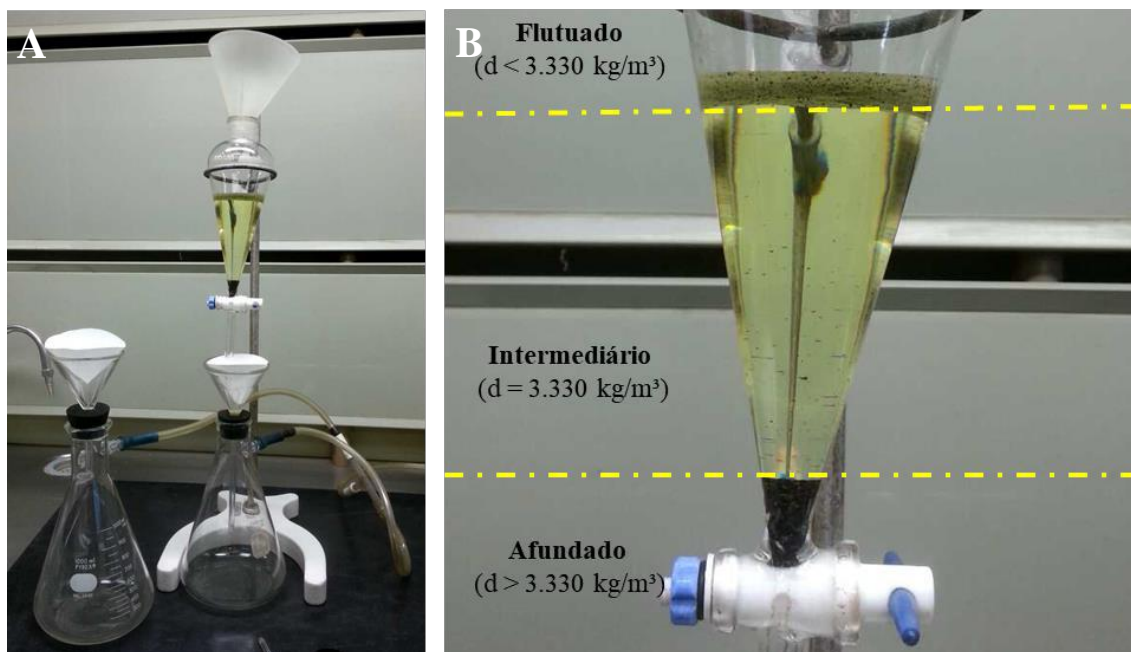


Figura 6 - (A) Separação em meio denso (iodeto de metileno) de concentrado obtido em campo. (B) Detalhe dos produtos obtidos na separação por meio denso, com destaque para o material afundado, que concentra os minerais de interesse.

A porção afundada da amostra VG-01 e o concentrado CA-7 foram então processados em um separador magnético isodinâmico Frantz (Figura 7-A), onde foi obtida a fração utilizada no trabalho (0,5A), na qual a maior parte dos grãos de MSGC são atraídos, facilitando a identificação dos minerais por estereomicroscópio óptico (Figura 7-B). Do material atraído na fração 0,5 A (Figura 8), foram coletados aproximadamente 0,5 g de grãos de MSGC com dimensões variando entre 0,2 e 0,9 mm. Esse procedimento foi realizado com o auxílio de um estereomicroscópio *Zeiss Discovery V8*, e consulta das informações relacionadas às propriedades ópticas, hábito e formas cristalinas dos minerais de interesse para o trabalho (Pereira *et al.*, 2005).

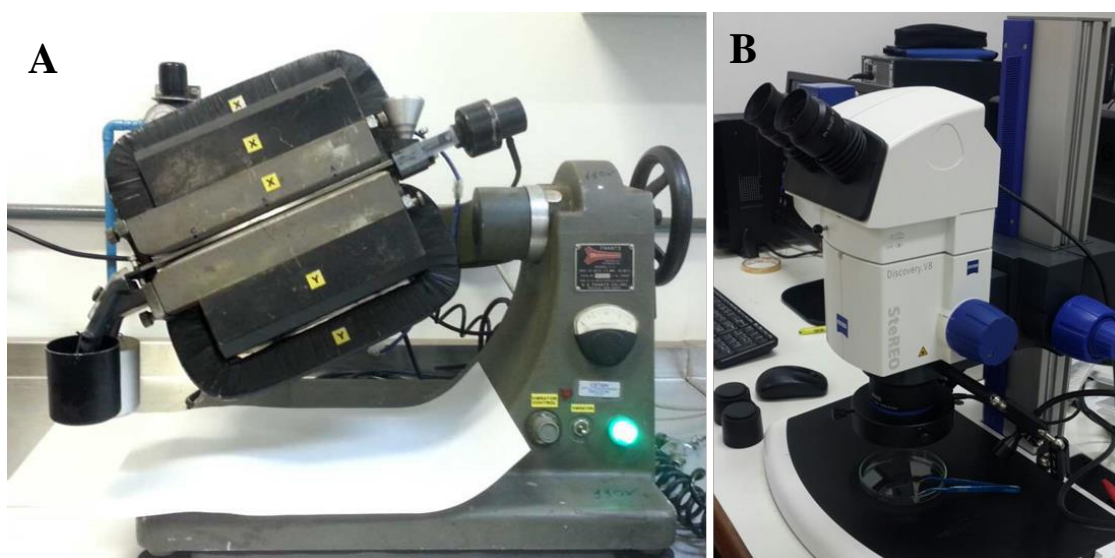


Figura 7 - (A) Separador magnético isodinâmico Frantz e (B) estereomicroscópio Zeiss.

As fotografias dos concentrados e dos grãos de interesse foram obtidas através do software *AxioVision SE64*, utilizando uma câmera acoplada ao estereomicroscópio. Aproximadamente 15 grãos de cada amostra foram selecionados para embutimento em resina epóxi e confecção de seções polidas para estudo por MEV/EDS. O restante do material, que equivale a aproximadamente 0,5 g de massa, foi utilizado para as análises por DRX, FRX e, posteriormente, para tratamento por *annealing*.

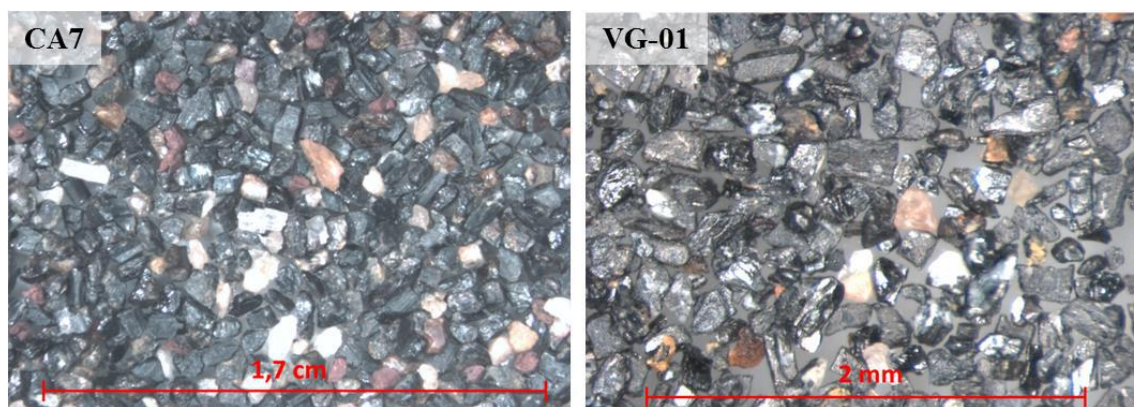


Figura 8 - Fração 0,5A, na qual concentram-se os MSGC dos concentrados de minerais pesados das amostras CA7 e VG-01.

As amostras maiores foram cortadas em serra de corte diamantada Struers Discoplan-TS (Figura 9-A) para a obtenção de duas alíquotas (Figura 9-B): uma de aproximadamente 3 g, destinada às análises por DRX e FRX, e um fragmento menor, para confecção de seções polidas a serem analisadas por MEV/EDS. Nesta etapa, tomou-se cuidado para a obtenção de fragmentos homogêneos compostos majoritariamente por MSGC, evitando a presença de minerais da matriz pegmatítica incrustados na amostra.

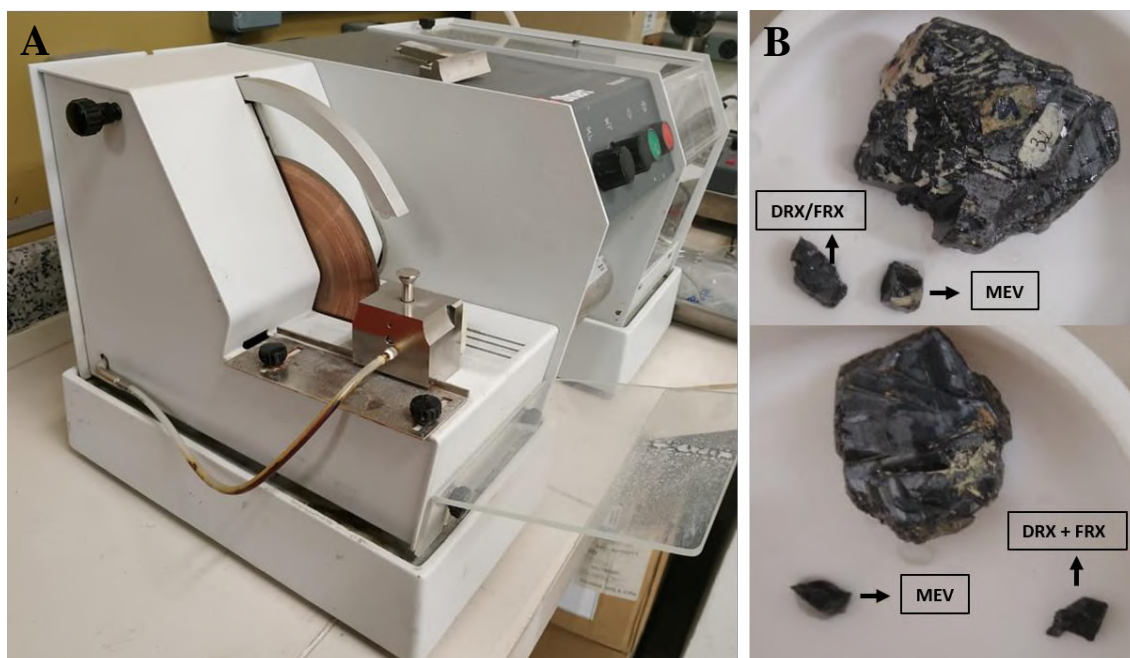


Figura 9 - (A) Serra de corte Discoplan-TS e (B) alíquotas obtidas para análises por DRX e MEV.

Os grãos e fragmentos de MSGC destinados à análise por MEV/EDS foram embutidos em resina epóxi e, após curadas, as seções foram polidas em politriz Struers Tegramin-20. As seções polidas (Figura 10-A) foram recobertas por carbono no equipamento *Sputter Coater* BAL-TEC modelo SCD 005/CEA 035 (Figura 10-B). Como a análise por MEV/EDS exige interação entre o feixe de elétrons emitido e as amostras, é ideal recobrir as seções polidas com íons condutores, para que os elétrons incidentes sejam escoados, evitando cargas elétricas ou superaquecimento na superfície da amostra. Esse recurso também promove aumento no nível de emissão de elétrons, auxiliando na construção das imagens obtidas. O uso do carbono praticamente não interfere nas análises químicas (Neumann *et al.*, 2010; Dedavid *et al.*, 2007; Goldstein *et al.*, 1992).

A preparação de amostras para DRX foi desenvolvida de duas formas diferentes, dependendo da quantidade de amostra disponível. Para as amostras maiores, nas quais foi possível obter mais de 3 g, as alíquotas destinadas a análise por DRX foram moídas em moinho McCrone (Figura 11-A) com 15 ml de água deionizada em jarros plásticos com cilindros de ágata (Figura 11-B), por 10 minutos, para que as partículas fossem reduzidas de forma homogênea a um tamanho menor que 10 μm , ideal para a execução de refinamento pelo Método de Rietveld (Dermatas *et al.*, 2007; Kleeberg *et al.*, 2008). Após pulverização, as amostras foram dispostas em placas de Petri de teflon (Figura 11-C) e secas em estufa a 50 °C durante 24 horas. Posteriormente, o material foi desagregado em grau de ágata para garantir a ausência de orientação dos minerais e prensado em suportes *backload* (Figura 11-D).

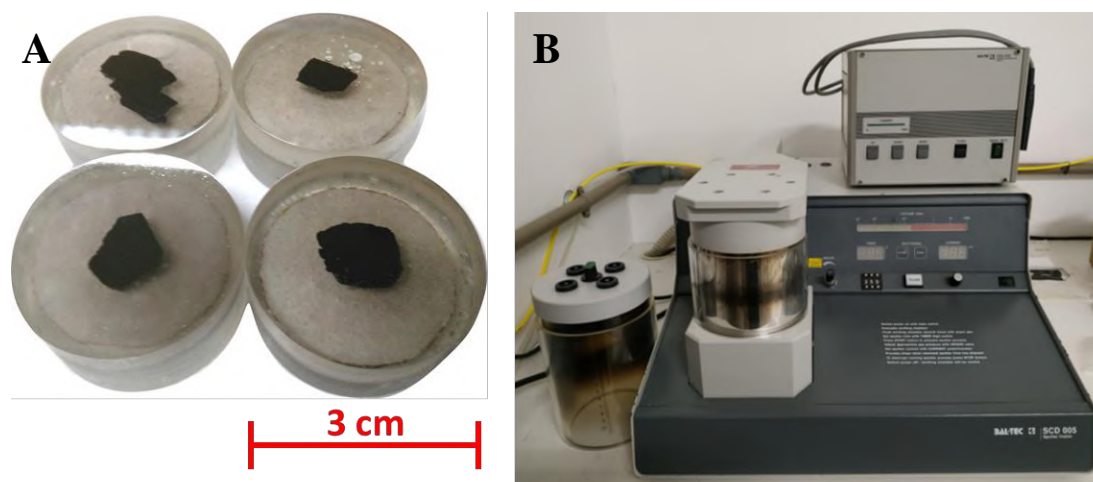


Figura 10 - (A) Seções polidas de MSGC para análise por MEV/EDS. (B) Equipamento Sputter Coater, no qual as seções polidas foram recobertas por carbono.

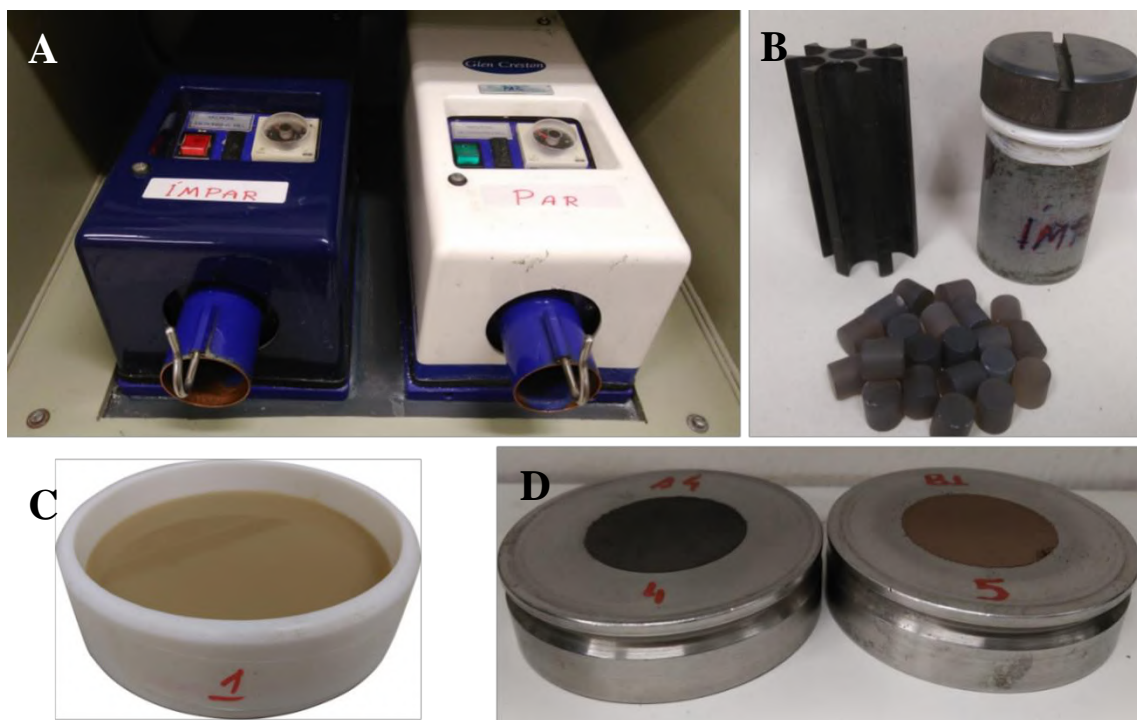


Figura 11 - (A) Moinhos McCrone, (B) jarro plástico com meio moedor de ágata, (C) amostra após pulverização no moinho McCrone e (D) amostras secas e dispostas em suporte *backload* prontas para análise por DRX.

As amostras provenientes de concentrados de minerais pesados, por sua vez, foram reduzidas manualmente em gral de ágata, para diminuir a perda de material durante o processo de pulverização. Em seguida, foram dispostas em suportes de silício clivado *zero-background*, que comportam menores volumes de amostra sem contribuir com as contagens e comprometer a qualidade dos difratogramas obtidos.

As análises químicas das amostras estudadas foram realizadas em vidros obtidos pela fusão de misturas, compostas por amostra e fundente. Devido à alta concentração de FeO_t na matriz, o fundente utilizado corresponde a uma mistura de 66,25% de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ com 33,25% de LiBO_2 e 0,50% de LiI . A mistura de amostra com fundente foi realizada utilizando uma diluição de 1 g de amostra para 6,25 g de fundente, para as amostras R-1348, R-3246, F-165, M-03, F-32, R2-2819, R-3239, R2-3253 e diluição de 1 g de amostra para 5 g de fundente para as amostras FUMAL, VG-01 e CA7. Todas as fusões foram realizadas em uma máquina de fusão modelo Vulcan da marca Fluxana em cadinhos de liga Au-Pt. Após a fusão, o líquido foi automaticamente vertido em lingoteira de liga Au-Pt para solidificação por resfriamento.

4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento de difração de raios X *Bruker-AXS D4 Endeavor*, com radiação $\text{Co } K\alpha$, $\lambda = 0,179021 \text{ nm}$, gerador operado a 40 kV e 40 mA, velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 4 a $105^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição *LynxEye*, e filtro para $K\beta$ de Fe. O tempo médio de aquisição de cada difratograma foi de aproximadamente 90 minutos.

O software *Bruker-AXS Diffrac.EVA 5.0* foi utilizado para realizar a interpretação qualitativa dos espectros, a partir da comparação com difratogramas padrões do banco de dados PDF-04+ 2019 do International Centre for Diffraction Data (ICDD). Nesta etapa, foram identificadas todas as fases minerais presentes em cada amostra, e foi selecionada a estrutura de MSGC contida no banco de dados que melhor se ajustava a cada difratograma, sendo levada em consideração a composição química, obtida por FRX, da amostra que estava sendo interpretada.

Após aquisição e interpretação, os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967; Rietveld, 1969) no software *Bruker-AXS Diffrac.Topas versão 5.0*. No refinamento dos difratogramas, foram obtidas as dimensões dos três eixos cristalográficos dos MSGC e foi efetuada a quantificação das fases minerais de cada amostra. As condições de refinamento envolveram ajuste automático do *background* utilizando-se um polinômio de quinta ordem. As estruturas utilizadas nos refinamentos foram retiradas do banco de dados da Bruker AXS e do Crystallography Open Database (COD). O tamanho mínimo dos cristalitos foi restringido a $10 \mu\text{m}$ e a qualidade dos refinamentos foi aferida a partir da observação dos indicadores estatísticos de refinamento, o GOF (Goodness-of-fit) e R_{wp} (Residue-weighted pattern), e da análise do resíduo resultante do refinamento, que corresponde à diferença entre os espectros medido e calculado. Matematicamente, por incluir o resíduo minimizado em seu numerador, o R_{wp} reflete mais precisamente o processo de refinamento. Já o GOF relaciona-se à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o obtido (Antoniassi, 2010). O controle dos indicadores estatísticos é importante para comparação do ajuste de diferentes modelos ao mesmo conjunto de dados, e estes devem ser monitorados constantemente, para garantir que os valores estão sendo reduzidos durante o processo de refinamento. No entanto, baixos valores finais de GOF e R_{wp} não são o suficiente

para afirmar a qualidade do refinamento. A maneira mais adequada para avaliação da qualidade do ajuste de um refinamento é a partir da visualização gráfica dos espectros medidos e calculados (Toby, 2006).

A forte variação composicional dos MSGC pode ocasionar diferentes formas e intensidades dos picos, ou reflexões, que descrevem esses minerais em um difratograma de raios X. Por isso, não é adequado o uso de uma única estrutura de MSGC, para o refinamento de todos os difratogramas obtidos, visto que isto poderia influenciar negativamente na qualidade do refinamento em amostras com composição química muito diferente da estrutura escolhida. Desta forma, além das estruturas selecionadas para os minerais acessórios, foram testadas diversas estruturas de MSGC para cada amostra (Tabela 2). Foi selecionada a estrutura que melhor se ajustou a cada difratograma, e então foi realizado o refinamento e a aquisição dos parâmetros de cela da mesma.

Tabela 2 - Estruturas utilizadas no refinamento pelo Método de Rietveld, banco de dados e referência de cada uma.

Mineral/Grupo	Nome da estrutura	Banco de dados	Referência
Albita	Albite	Bruker AXS	Smith <i>et al.</i> (1986)
Apatita	Apatite-(CaF)_9010383	COD	McCubbin <i>et al.</i> (2008)
Berilo	Beryl	Bruker AXS	Swanson <i>et al.</i> (1960)
Cassiterita	Cassiterite	Bruker AXS	McCarthy & Welton (1989)
Epidoto	Epidote	Bruker AXS	Gabe <i>et al.</i> (1973)
Grupo da Microlita	Fluorcalciomicrolite	Bruker AXS	-
	Microlite_9009944	COD	Gasperin (1955)
Muscovita	Muscovite 2M1_9009273	COD	Rothbauer (1971)
Quartzo	Quartz	Bruker AXS	Morris <i>et al.</i> (1981)
Rutilo	Rutile	Bruker AXS	Swanson <i>et al.</i> (1969)
Grupo da Granada	Spessartine_9000234	COD	Novak & Gibbs (1971)
Zircão	Zircon	Bruker AXS	Swanson <i>et al.</i> (1955)
MSGC	Columbite-(Fe)_9001398	COD	Wenger <i>et al.</i> (1991)
	Ferrocolumbite_9003728	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Ferrocolumbite_9003729	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Ferrocolumbite_9003732	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Ferrocolumbite_9003733	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9003730	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9003731	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9003741	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9003742	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9003743	COD	Tarantino & Zema (2005)
	Manganocolumbite_9007254	COD	Tarantino <i>et al.</i> (2003)
	Manganotantalite_9004109	COD	Grice <i>et al.</i> (1976)
	Manganotantalite_9007495	COD	Klein & Weitzel (1976)

4.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

Em uma única amostra podem haver variações químicas nos MSGC, com oscilações de teores dos elementos principais (Fe, Mn, Ta e Nb), devido a zonamentos composicionais. Como os teores de Ta e Nb foram obtidos para estabelecer uma correlação com as dimensões dos parâmetros de cela, análises químicas pontuais podem não ser representativas da amostra total analisada por DRX. Desta forma, para análise química semiquantitativa, foi utilizada a fluorescência de raios X (FRX), por ser uma técnica que permite a quantificação de amostras *bulk*.

As análises químicas foram realizadas no modo sem padrões em um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo Axios Max da marca *Panalytical* em 11 janelas espectrais, cujas condições encontram-se na Tabela 3. Materiais certificados de referência foram analisados entre as amostras para monitorar a estabilidade das medidas.

Tabela 3 - Condição analítica para cada janela espectral.

No.	Intervalo K α	Intervalo L α	Cristal	Colimador	Detector	Filtro do tubo	Ângulo inicial (°2 θ)	Ângulo final (°2 θ)	Tamanho de passo (°2 θ)	Tempo/ passo (s)	Velocidade (°2 θ /s)	kV	mA
1	Te-Ce	-	LiF 220	150 μ m	Scint.	-	14.00	18.60	0.040	0.20	0.20	50	64
2	Mo-I	-	LiF 220	150 μ m	Scint.	-	17.00	29.90	0.050	0.25	0.20	50	64
3	Nb-I	-	LiF 220	150 μ m	Scint.	Brass (400 μ m)	12.00	21.99	0.030	0.25	0.12	50	64
4	Kr-Tc	Ra-Am	LiF 220	150 μ m	Scint.	Al (750 μ m)	26.60	42.00	0.050	0.25	0.20	50	64
5	Zn-Rb	Re-U	LiF 220	150 μ m	Scint.	Al (200 μ m)	37.00	62.00	0.050	0.20	0.25	50	64
6	V-Cu	Pr-W	LiF 220	150 μ m	Duplex	-	61.00	126.00	0.050	0.20	0.25	40	80
7	K-V	In-Ce	LiF 220	150 μ m	Flow	-	76.00	146.00	0.080	0.20	0.40	25	130
8	P-Cl	Zr-Ru	Ge 111-C	300 μ m	Flow	-	91.00	146.00	0.100	0.20	0.50	25	130
9	Si-Si	Rb-Rb	PE 002-C	300 μ m	Flow	-	104.00	115.04	0.060	0.30	0.20	25	130
10	Al-Al	Br-Br	PE 002-C	300 μ m	Flow	-	133.50	147.06	0.060	0.30	0.20	25	130
11	F-Mg	Mn-Se	PX1	300 μ m	Flow	-	20.50	49.50	0.100	0.50	0.20	25	130

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) foi utilizada para a caracterização textural das amostras, permitindo identificar a presença de zoneamentos composicionais, zonas de alteração e inclusões sólidas. Esse método também permitiu a identificação dos elementos maiores e menores presentes em cada amostra, viabilizando o cálculo preciso da composição química dos minerais de interesse. Para identificação das inclusões e minerais de

alteração nas imagens de elétrons retroespalhados, foram utilizadas as abreviações definidas por Whitney & Evans (2010).

As análises foram realizadas em um equipamento *FEI-Quanta 400*, no qual está acoplado um espectrômetro de raios X por dispersão de energia Bruker Quantax 800. As condições de análise envolveram alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons igual a 20 kV e spot size 5. As análises químicas foram realizadas em modo semi-quantitativo, com auto-calibração a partir da radiação de fundo e sem padrões. Foi empregada a rotina de correção de dados PB-ZAF pelo software *Bruker Nano Analytics Esprit 2.1*. A energia do Cu K α 1 foi utilizada para calibração espectral dos canais do detector.

Foram utilizados os resultados das análises químicas obtidos pelo EDS sem normalização, garantindo uma forma de monitorar a qualidade das análises pontuais. Posteriormente, os teores medidos em porcentagem de elementos foram normalizados para 100% e convertidos para número de átomos para base de 6 átomos de oxigênio, para comparação com os dados obtidos por FRX.

4.6 Annealing

Em situações de perfeita ordem estrutural, os MSGC apresentam apenas Fe²⁺ e Mn²⁺ no sítio catiônico A e somente Ta⁵⁺ e Nb⁵⁺ no B. No entanto é comum ocorrer desordem estrutural nestes minerais, representada pela permuta destes cátions divalentes e pentavalentes entre os sítios catiônicos A e B. O grau de desordem estrutural pode ser o resultado de mudanças nas condições de pressão e temperatura durante e após a cristalização ou do decréscimo de ordem da estrutura devido a processos de metamictização (Ewing, 1975).

O grau de ordem catiônica em MSGC pode ser estimado de forma qualitativa pela razão entre as dimensões dos parâmetros de cela *a* e *c*. Em um gráfico *a-c* (Figura 12), quanto maior a razão *c/a*, maior o grau de ordem catiônica do mineral. No entanto, este tipo de gráfico não é utilizado em estimativas quantitativas, pois ainda não se conhece o limite dos parâmetros de cela para amostras completamente desordenadas e nem o efeito da entrada de elementos menores e traços (Mg, Ca, Sc, Ti, Sn e W) na dimensão destes parâmetros (Ercit *et al.*, 1995).

Na bibliografia, amostras de MSGC com alto grau de desordem estrutural já foram reconhecidas por diversos autores (Grice *et al.*, 1976; Ercit *et al.*, 1995; Mulja *et al.*, 1996; Dos Santos *et al.*, 1999; Dos Santos *et al.*, 2001; Tarantino *et al.*, 2003; Pistorino *et al.*, 2006; Tarantino *et al.*, 2010; Kinast *et al.*, 2011; Balassone *et al.*, 2015). É possível aumentar o grau de ordem destes minerais a partir de um processo térmico conhecido como *annealing*, no qual as amostras são aquecidas a 1045 °C por 48h, e resfriadas a uma taxa constante de 15 °C por hora. Essa temperatura não é suficiente para mudança de estado físico do mineral, mas nela os íons ganham certa mobilidade dentro da estrutura atômica, podendo mover-se para posições de maior equilíbrio. No caso dos MSGC, este procedimento é utilizado para que os cátions de Fe e Mn sejam remobilizados para o sítio A e Ta e Nb para o sítio B, garantindo com que as amostras alcancem alto grau de ordem catiônica.

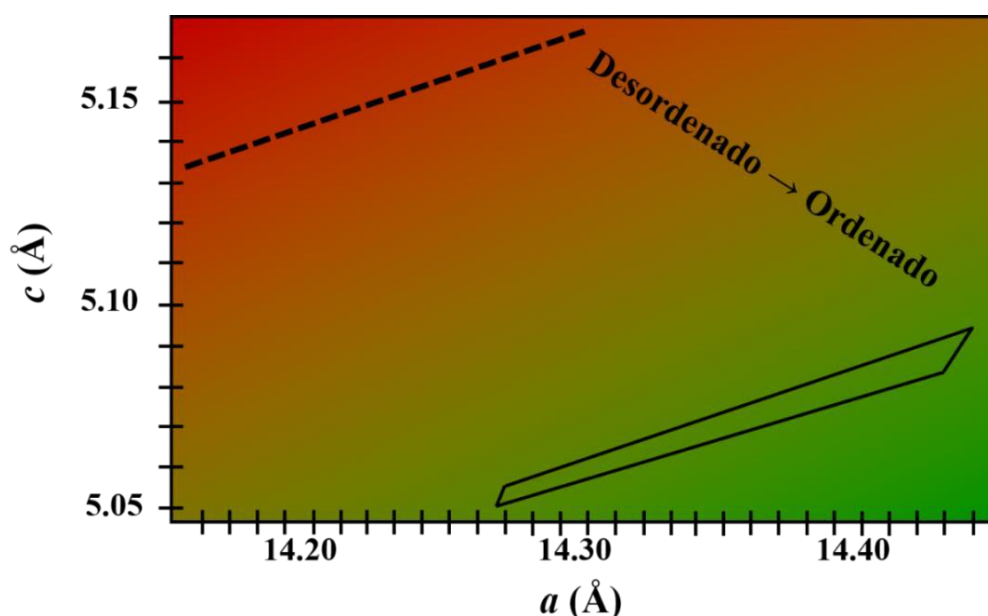


Figura 12 - Diagrama *a-c* para MSGC. A linha pontilhada marca o limite de amostras completamente desordenadas e o polígono na parte inferior do diagrama corresponde ao intervalo de ocorrência de amostras completamente ordenadas e livres de impurezas (Modificado de Ercit *et al.*, 1995).

Amostras com alto grau de desordem estrutural foram submetidas a este processo e passaram a apresentar maiores razões *a/c*, indicando taxas de até 100% de ordem catiônica após o resfriamento. Kinast *et al.* (2011) demonstraram que o processo de *annealing* realizado em vácuo ($P=10^{-5}$ Pa) promove completa ordem dos cátions nos sítios A e B, enquanto na presença de ar atmosférico há oxidação do ferro presente na

estrutura da columbita, e grande parte do material transforma-se em wodginita ($\text{Mn}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{Ta}_2\text{O}_8$), um mineral de fórmula química similar à dos MSGC, mas com sistema cristalino monoclinico e maiores teores de Sn^{4+} .

No presente estudo, o *annealing* foi realizado para aumentar a ordem catiônica das amostras, visando obter melhor ajuste da linha de tendência que descreve a relação proposta neste trabalho. Os melhores resultados descritos na literatura são os obtidos por *annealing* realizado em vácuo, mas não foi possível ter acesso a um forno a vácuo para a realização do experimento. Desta forma, a alternativa encontrada foi a saturação da atmosfera na qual o experimento foi realizado com um gás inerte (nitrogênio) durante o aquecimento, visando diminuir ou eliminar completamente o oxigênio do ar atmosférico da mufla e evitar a oxidação do Fe^{2+} e Mn^{2+} presente na estrutura dos MSGC.

Foram utilizadas as mesmas alíquotas analisadas por DRX e por FRX, com exceção das amostras CA7 e F-165, que foram completamente consumidas nas análises químicas por FRX e, portanto, não foram submetidas ao *annealing*.

As amostras utilizadas foram dispostas em cadinhos de α -alumina e platina, e inseridas em forno mufla, regulado em 1045°C e acoplado a um cilindro de nitrogênio (Figura 13). Durante a primeira hora de aquecimento, a vazão de N_2 foi regulada em 150 ml por minuto com um rotâmetro, e, após a primeira hora, foi mantida em 50 ml por minuto até o fim do experimento. No forno utilizado não era possível controlar a rampa de resfriamento, mas nesse processo é extremamente importante que a redução de temperatura não seja repentina, impedindo que as amostras se tornem amorfas. Desta forma, foi estabelecida uma rotina de ajuste da temperatura do forno que melhor se aproximou da rampa de resfriamento descrita na bibliografia. Após 48 h a 1045°C, a temperatura da mufla foi ajustada manualmente a cada 1 hora, diminuindo-se 15°C a cada ajuste. Após atingir temperatura ambiente (~35°C), as amostras foram retiradas do forno e analisadas novamente por DRX, nas mesmas condições descritas anteriormente.



Figura 13 - Amostras em cadinhos de alumina (ou platina) e forno mufla acoplado a cilindro de N_2 para *annealing*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises por MEV/EDS

Nas imagens de elétrons retroespalhados, observou-se que as amostras R2-3253, F-165, R2-2819 e R-3246 (Figura 14) apresentam textura homogênea. Isso indica que não há variações expressivas na composição química em diferentes partes dos grãos. Consequentemente, as análises pontuais realizadas nessas amostras podem ser consideradas representativas da amostra total. Apesar de composicionalmente homogêneas, as amostras R2-3253, R2-2819 e R-3246 possuem pequenas regiões muito porosas e fraturadas.

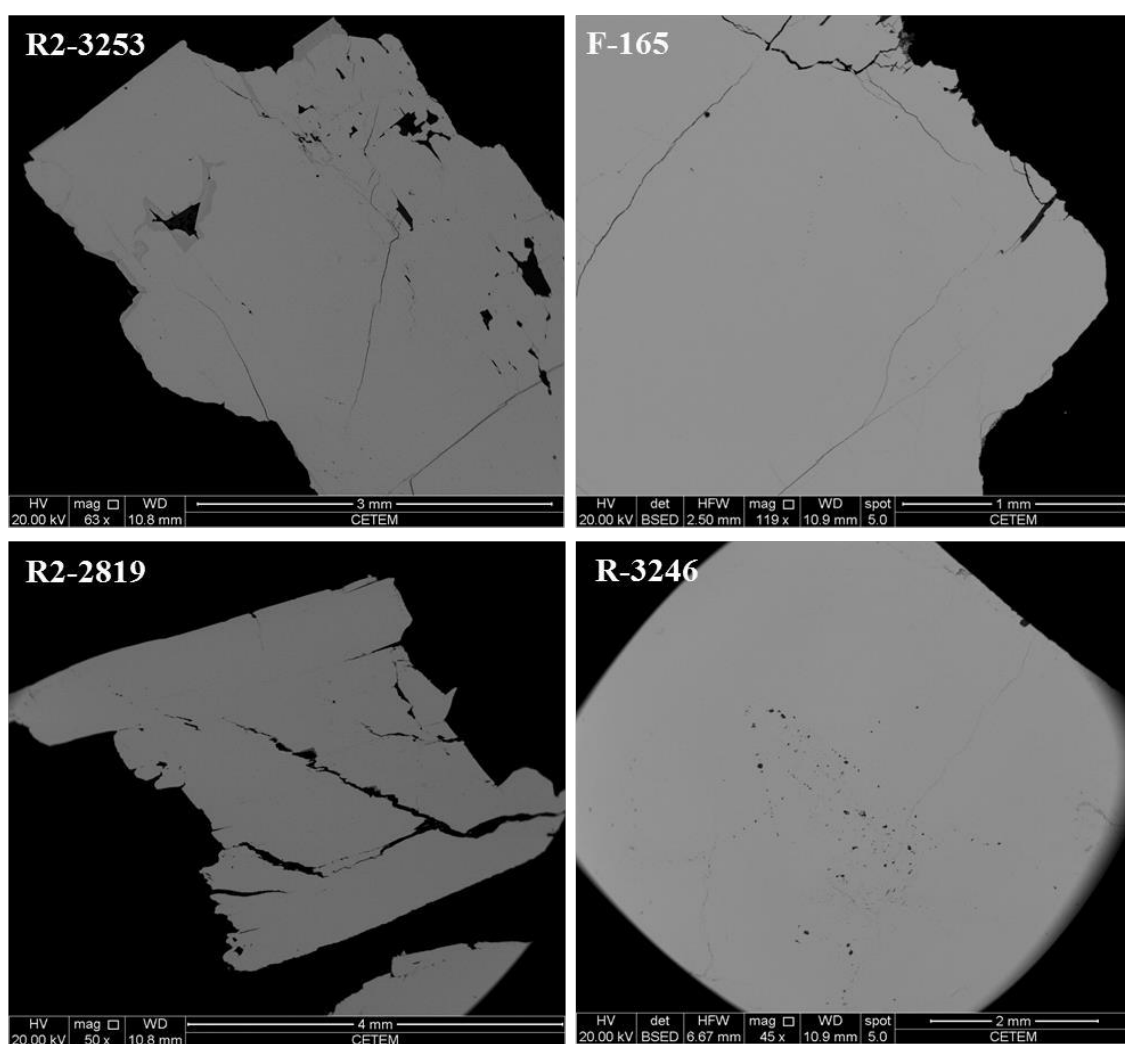


Figura 14 - Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV dos grãos composicionalmente homogêneos de MSGC das amostras R2-3253, F-165, R2-2819 e R-3246.

Foi observada composição química homogênea na maior parte dos grãos das amostras M-03, R-1348, F-32, CA7 (Figura 15) e R-3239 (Figura 16). No entanto, há a

ocorrência de fraturas, porosidades, minerais de alteração, inclusões ou zoneamento em pequenas regiões dos grãos. Nas fraturas e regiões porosas da amostra M-03 são observados MSGC mais ricos em Fe e Nb do que o restante da amostra e com impurezas, sendo medidos teores menores do que 1% de Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Y, Ba e U. A amostra R-1348 é extremamente fraturada e apresenta algumas regiões com zoneamento oscilatório. A amostra F-32 também é muito fraturada e apresenta inclusões de minerais do supergrupo do pirocloro e xenotímio. Alguns grãos quimicamente heterogêneos compõem a amostra CA7, mas não foi possível observar nenhum padrão de zoneamento recorrente. Na amostra R-3239, as zonas mais porosas são ricas em Fe e Nb, quando comparadas às zonas mais afastadas de poros, e acompanham as fraturas do grão (Figura 16).

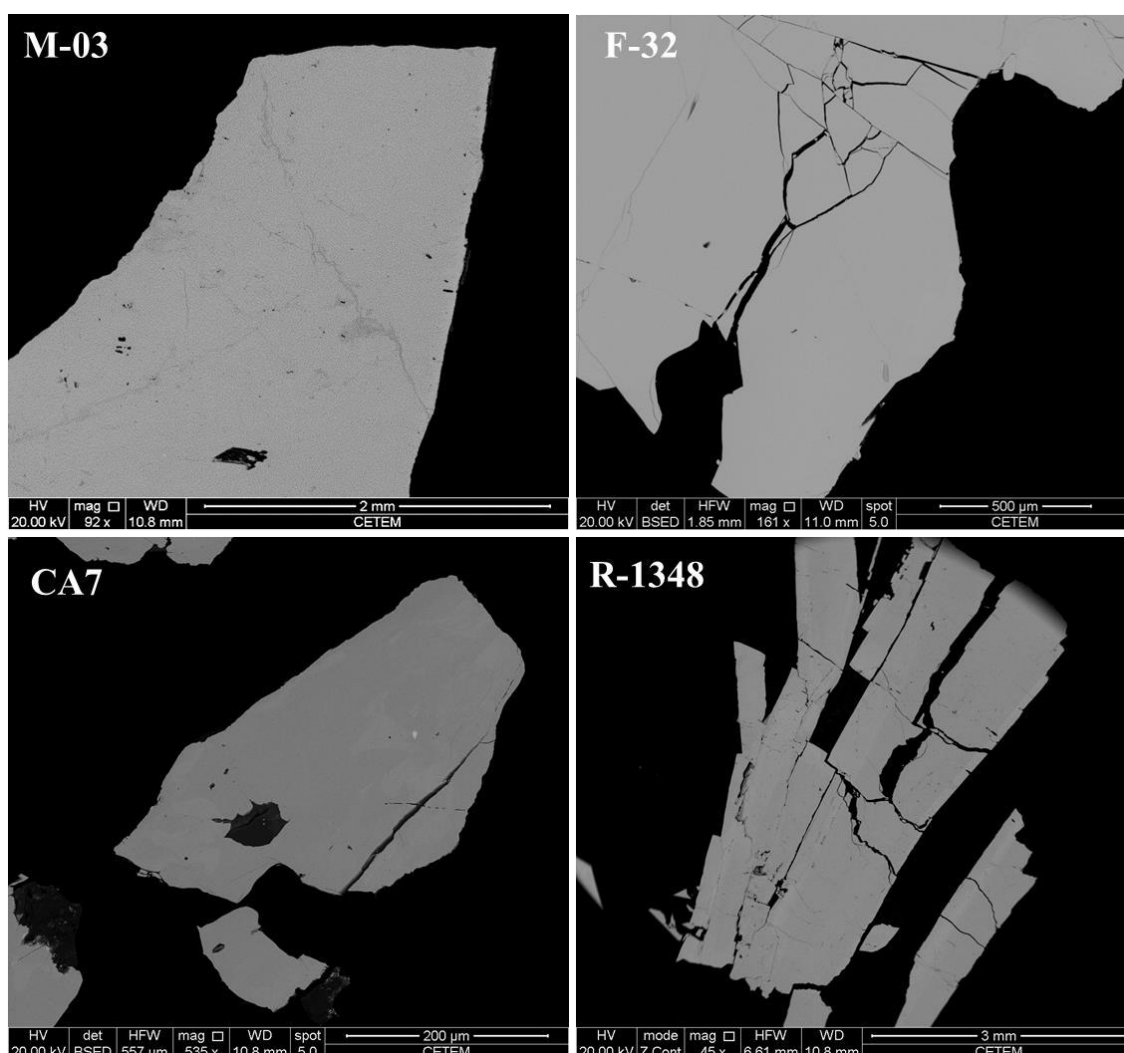


Figura 15 - Imagens de elétrons retroespalhados das amostras M-03, F-32, CA7 e R-1348.

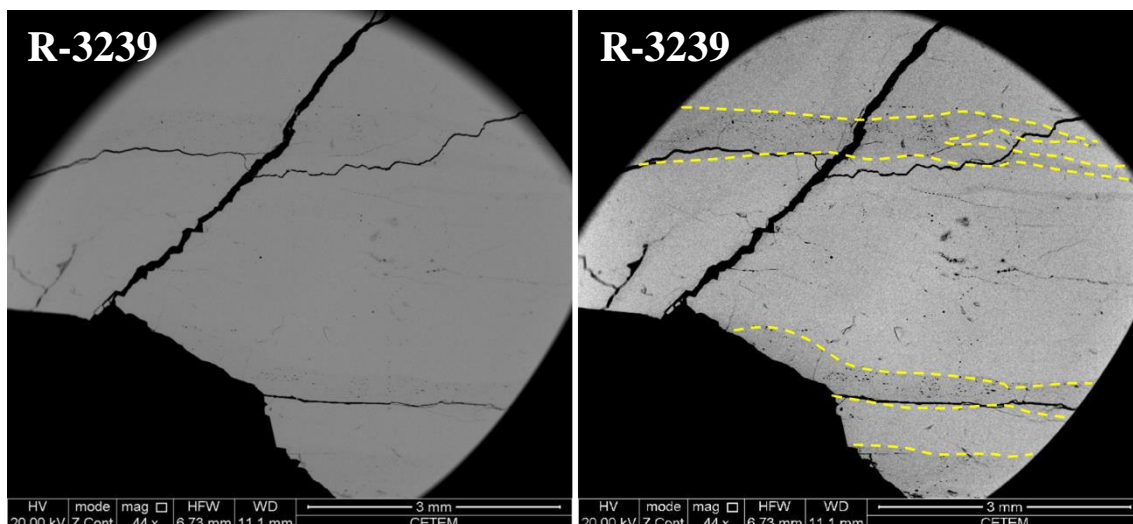


Figura 16 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra R-3239. As duas imagens correspondem ao mesmo grão, mas na imagem da direita há acréscimo de 80% dos níveis de contraste da imagem. Com o aumento de contraste, foi possível observar zonas mais escuras do que o restante do grão, com maior quantidade de poros, que foram demarcadas pelas linhas pontilhadas. Estas zonas acompanham duas fraturas da amostra, e são enriquecidas em Fe e Nb em relação às zonas mais claras.

As amostras FUMAL e VG-01 (Figura 17) apresentaram aspecto predominantemente heterogêneo. Nestas duas amostras foram observados muitos poros, fraturas, variações composicionais relacionadas à presença de diferentes fases de solução sólida entre os MSGC (Figura 18-A) e zonas de alteração dos mesmos para minerais do grupo da microlita (Figura 18-B).

Zoneamento oscilatório foi reconhecido em algumas regiões das amostras VG-01 e R-1348 (Figura 19). O zoneamento ocorre predominantemente paralelo à direção mais alongada dos cristais e é marcado principalmente pela variação dos teores de Ta e Nb.

Foram identificadas inclusões de zircão (30-50 μm), minerais do supergrupo do pirocloro com teores elevados de Pb, Th e U (20-100 μm) e xenotímio (50 μm) nas amostras VG-01, M-03, FUMAL e F-32 (Figura 20).

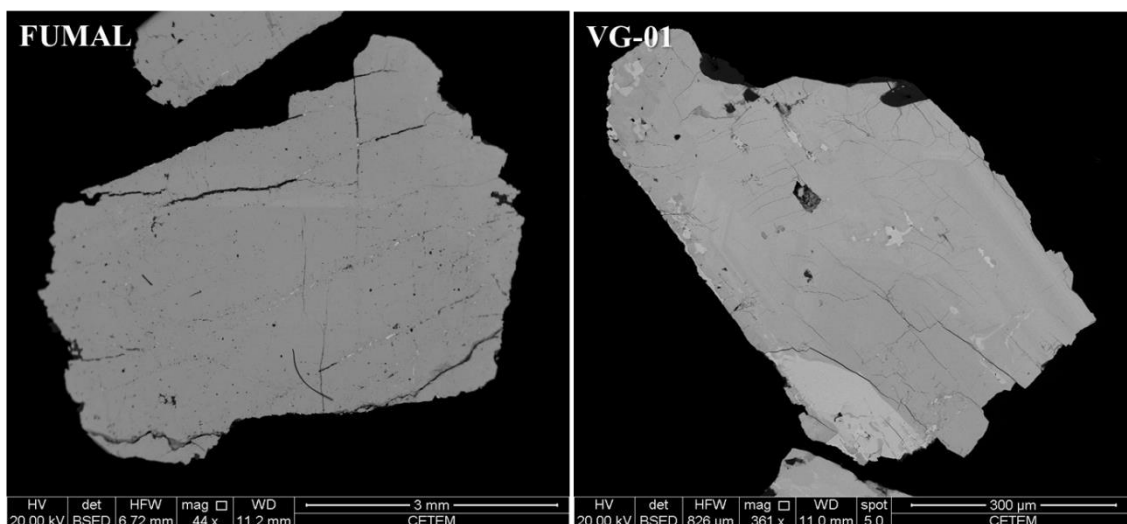


Figura 17 - Imagens de elétrons retroespalhados da amostra FUMAL e de um dos grãos do concentrado de minerais pesados VG-01.

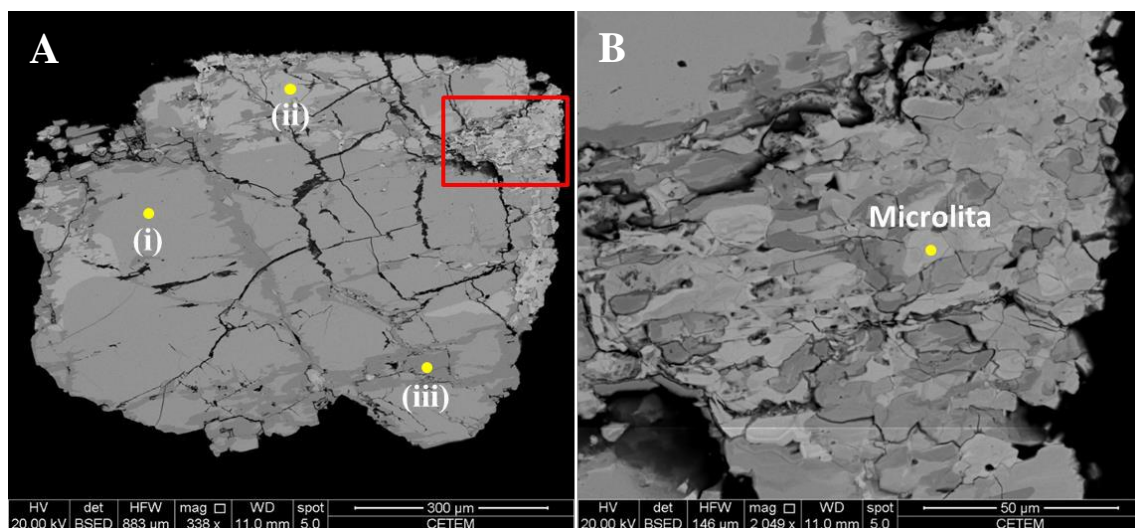


Figura 18 – (A) Grão heterogêneo da amostra VG-01, com diferentes composições de MSGC: (i) $(\text{Fe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3})(\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25})_2\text{O}_6$ (ii) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{O}_6$ e (iii) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.95}\text{Ta}_{0.05})_2\text{O}_6$. Área delimitada pelo polígono vermelho está ampliada na imagem B. (B) Região com intensa solução sólida entre os MSGC e alterações para microlita.

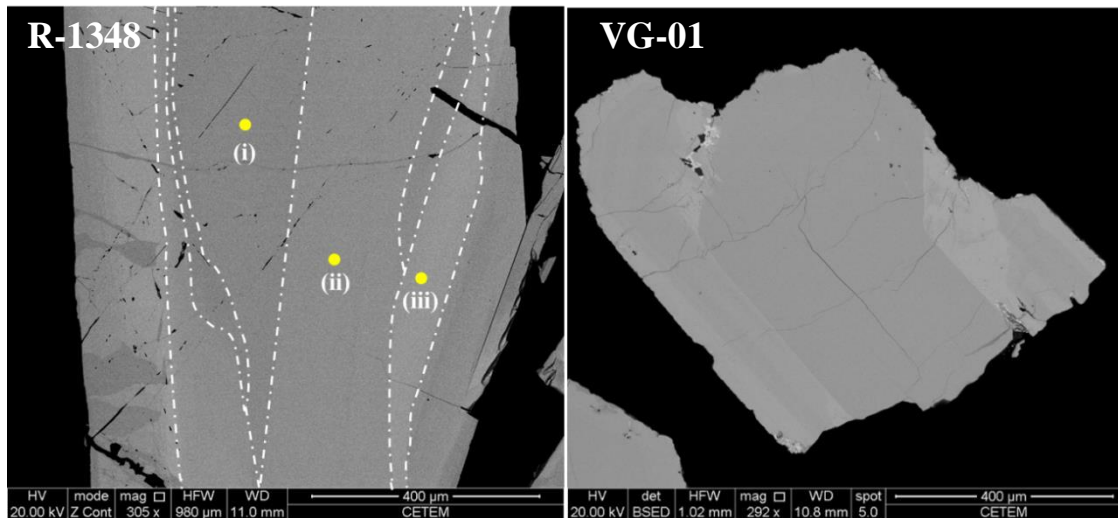


Figura 19 - Zoneamento oscilatório em grãos das amostras R-1348 e VG-01, marcado por enriquecimento em Nb nas zonas mais escuras, e em Ta nas zonas mais claras. No grão da amostra R-1348 as bandas de zoneamento estão delimitadas pela linha tracejada e são destacadas três análises químicas pontuais em diferentes zonas: (i) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.55}\text{Ta}_{0.45})_2\text{O}_6$ e (ii) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$; (iii) $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Nb}_{0.45}\text{Ta}_{0.55})_2\text{O}_6$.

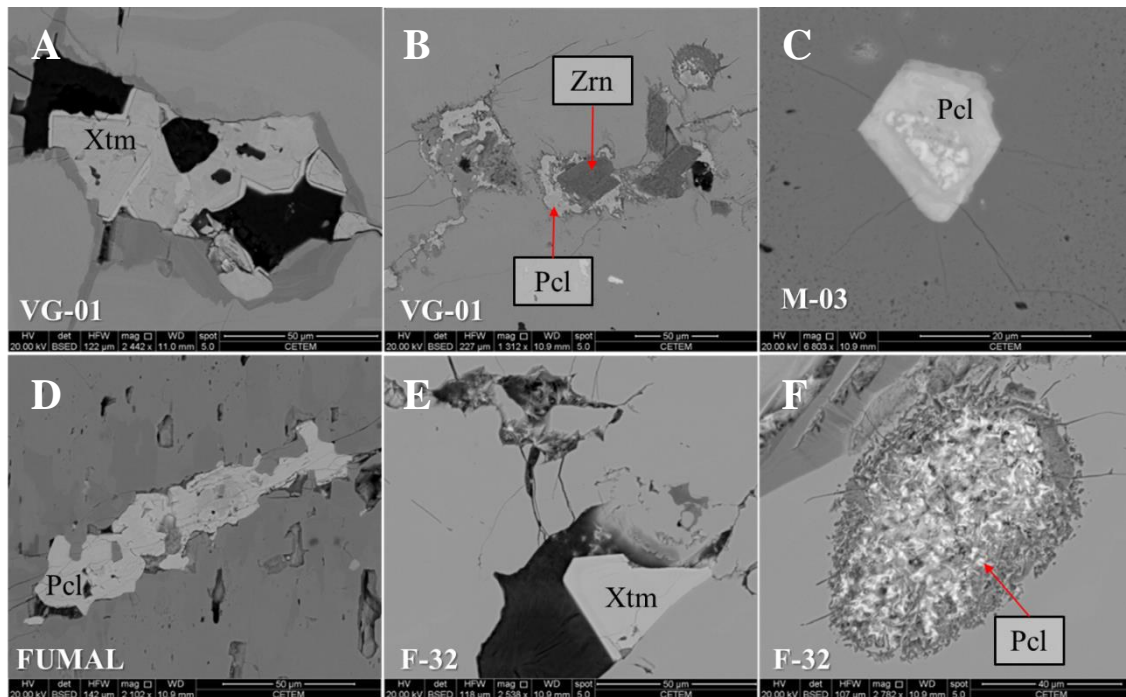


Figura 20 - Inclusões identificadas nos grãos de MSGC analisados por MEV. Xtm = xenotímio; Zrn = zircão; Pcl = pirocloro. (A) Xenotímio-(Y). (B) Zircão (mineral tabular mais escuro) e minerais do grupo do pirocloro (mais claro). (C) Minerais do supergrupo do pirocloro (com U, Pb e Th). (D) Minerais do supergrupo do pirocloro (com altos teores de Pb). (E) Xenotímio-(Y). (F) Minerais do supergrupo do pirocloro (ricos em U).

Foram realizadas análises pontuais por EDS para determinar a composição média de MSGC nas diferentes amostras (Tabela 4). As últimas linhas da tabela apresentam o somatório dos cátions que ocupam o sítio A (Fe, Mn, \pm Mg, \pm Na, \pm Ti) e o sítio B (Ta, Nb, \pm W, \pm U, \pm Y, \pm Yb). Os valores se aproximaram muito da estequiometria teórica para os MSGC, que envolve somatório de átomos igual a 1 e 2 nos sítios A e B, respectivamente.

A partir da composição química média obtida por EDS as amostras foram classificadas em um diagrama para classificação de MSGC (Figura 21). Também foram plotadas as razões calculadas utilizando cada análise pontual. As amostras R2-2819 e R2-3253 foram classificadas como tantalita-(Mn), e as amostras M-03 e CA7 como columbita-(Mn). Todas as demais amostras estão dispostas no campo da columbita-(Fe).

As amostras F-32, F-165, R-3246 e R-3239 apresentaram análises pontuais constantes e representativas das composições médias calculadas. As análises pontuais das amostras VG-01, FUMAL, M-03, CA7 e R-1348, no entanto, apresentaram teores muito diversificados dos elementos constituintes dos MSGC. Isso é visível principalmente pela dispersão dos dados das análises pontuais, e o seu distanciamento da média calculada. Estas variações composicionais estão relacionadas ao zoneamento composicional nos MSGC destas amostras.

Apesar da precaução com a representatividade dos pontos escolhidos durante a execução das análises, as variações composicionais são tridimensionais e não podem ser estimadas por análises pontuais em uma única seção da amostra. Desta forma, é possível que as composições médias calculadas por EDS ainda não sejam representativas da composição química da amostra total (*bulk*), principalmente nas amostras mais heterogêneas.

Por isso, as composições químicas médias calculadas utilizando as composições pontuais que foram medidas por MEV/EDS não são as mais adequadas para a correlação com os parâmetros de cela. No entanto, estas análises foram essenciais para o cálculo da composição química das amostras a partir da quantificação de fases pelo método de Rietveld e para determinação dos elementos menores e traço que ocorrem em cada amostra, garantindo maior precisão no cálculo da composição dos minerais de interesse a partir das análises químicas por FRX.

Tabela 4 - Média das análises químicas pontuais obtidas por EDS. Valores expressos em % de massa de óxidos (wt%), normalizado para 100%, e em átomos por unidade de fórmula (*apfu*), calculados para base de seis átomos de oxigênio. N indica o número de análises pontuais realizadas em cada amostra e DP o desvio padrão.

	VG-01	CA7	FUMAL	R2-3253	R2-2819	R-1348	R-3246	R-3239	M-03	F-32	F-165
	(N=68)	(N=18)	(N=16)	(N=10)	(N=18)	(N=22)	(N=10)	(N=9)	(N=9)	(N=15)	(N=16)
% em massa de óxidos (wt%)											
FeO	12,3	3,1	12,0	1,4	1,4	9,8	11,0	11,0	9,1	14,9	13,8
DP	1,8	2,0	2,5	0,3	0,2	0,7	0,1	0,1	2,4	0,1	0,1
MnO	5,5	13,9	6,8	13,8	13,6	7,3	7,9	6,2	10,3	3,9	5,4
DP	1,7	2,0	2,3	0,8	0,3	0,4	0,1	0,1	2,4	0,1	0,1
Nb₂O₅	44,1	37,3	59,8	5,9	4,3	33,2	68,2	41,1	72,7	63,1	69,5
DP	10,5	6,3	1,3	5,8	0,4	3,8	0,2	0,7	0,6	0,3	0,3
Ta₂O₅	37,0	45,2	20,5	78,6	80,7	49,0	8,6	37,9	6,7	15,1	8,7
DP	11,2	6,4	1,6	6,6	0,4	4,1	0,1	0,9	0,4	0,2	0,2
MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
DP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO₂	0,5	0,5	0,3	0,1	0,0	0,1	2,6	2,1	0,6	1,5	1,3
DP	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
UO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
DP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
WO₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7	0,5	0,1	0,5	0,8
DP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Y₂O₃	0,6	0,0	0,5	0,2	0,0	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4
DP	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
Yb₂O₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0
DP	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i> - base de 6O)											
Fe	0,7	0,2	0,6	0,1	0,1	0,6	0,5	0,6	0,4	0,7	0,7
Mn	0,3	0,8	0,4	1,0	1,0	0,4	0,4	0,3	0,5	0,2	0,3
Nb	1,3	1,1	1,6	0,2	0,2	1,0	1,8	1,2	1,9	1,7	1,8
Ta	0,7	0,8	0,3	1,8	1,8	0,9	0,1	0,7	0,1	0,2	0,1
Mg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
U	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
W	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Yb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sítio A	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sítio B	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0

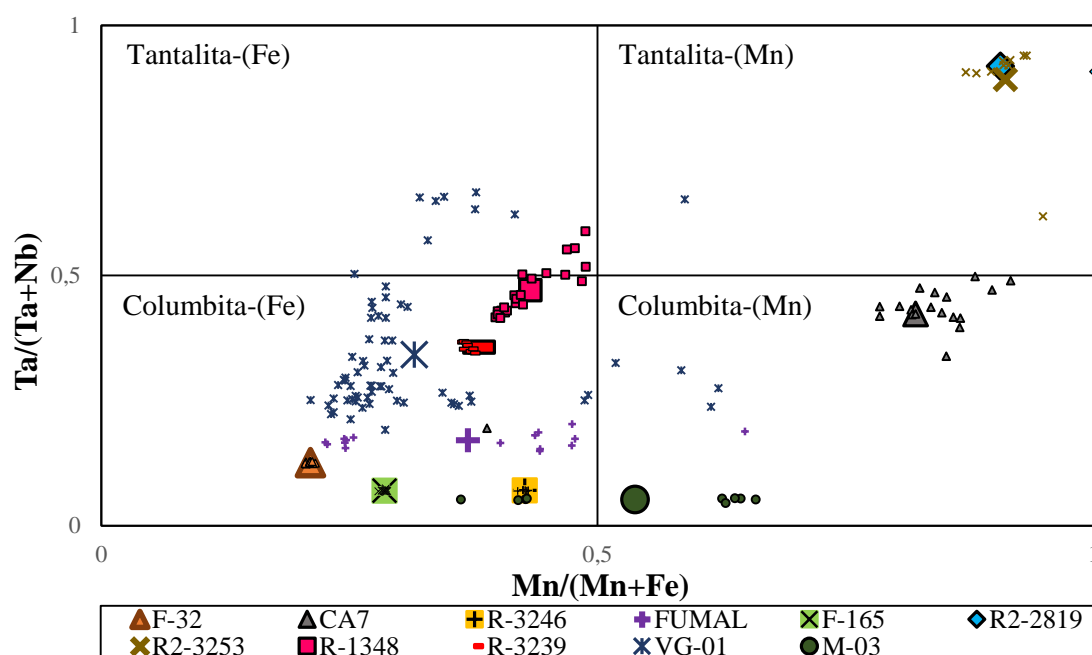


Figura 21 - Diagrama de classificação dos MSGC, a partir da relação entre os átomos principais que ocupam seus sítios A e B, calculada a partir das análises pontuais em MEV/EDS. Os marcadores menores representam as análises pontuais, enquanto os maiores correspondem à média aritmética das análises pontuais.

5.2 Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A tabela 5 apresenta a composição química bulk obtida em análise por FRX para cada amostra estudada. A amostra M-03 não foi analisada por FRX.

As amostras são compostas predominantemente por Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , FeO e MnO , que ocorrem como constituintes principais na estrutura dos minerais de interesse. WO_3 , Y_2O_3 e TiO_2 podem ocorrer como substituições nos sítios A e B dos MSGC. No entanto, os altos teores de TiO_2 (1,2 - 2,9%) identificados em algumas amostras foram atribuídos à presença de rutilo. O SiO_2 varia entre 1,2 e 12,1, e está relacionado principalmente com a presença de quartzo e plagioclásio, que são minerais abundantes em pegmatitos, assim como Na_2O , Al_2O_3 , CaO e K_2O . Teores de ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , PbO , MgO e U também foram identificados e equivalem a outros minerais associados aos MSGC, como zircão, cassiterita, além de muscovita e spessartita.

Tabela 5- Composição química *bulk* de cada amostra obtida por espectrometria de FRX. (Média = teores médios de um total de três análises por amostra, expressos em % de massa de óxidos; DP = desvio padrão).

		Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	FeO	ZnO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	PbO	CaO	K ₂ O	MgO	U	Yb ₂ O ₃	Soma
VG-01	Média	0,0	0,5	3,4	0,8	4,9	13,2	0,0	0,2	0,1	39,5	0,4	33,7	0,6	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	99,2
	DP	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
CA7	Média	1,1	0,4	1,2	0,5	13,6	2,4	0,0	0,1	0,1	29,0	0,6	50,2	0,8	0,2	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	101,1
	DP	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
FUMAL	Média	0,0	0,2	1,5	0,6	4,7	14,2	0,1	0,3	0,2	50,5	1,7	22,6	0,6	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	98,9
	DP	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,4	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
R2-3253	Média	0,4	1,0	12,1	0,1	9,3	2,9	0,2	0,0	0,1	6,5	0,0	66,1	1,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	100,2
	DP	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	-
R2-2819	Média	0,2	0,3	4,0	0,1	12,2	1,1	0,1	0,0	0,1	3,9	0,0	76,9	1,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	100,1
	DP	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
R-1348	Média	1,5	0,4	4,7	0,2	6,2	9,8	0,1	0,4	0,1	29,0	0,5	46,0	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,7
	DP	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
R-3246	Média	0,0	0,1	2,9	2,9	7,3	11,5	0,1	0,7	0,5	60,1	0,0	10,3	0,9	0,1	0,1	0,0	0,5	0,3	0,0	99,5
	DP	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
R-3239	Média	0,0	0,0	2,3	1,9	5,6	11,2	0,0	0,0	0,6	38,1	0,0	37,5	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	99,4
	DP	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
F-32	Média	0,4	0,4	3,6	1,4	3,6	15,6	0,0	0,3	0,3	55,4	0,2	16,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	100,2
	DP	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
F-165	Média	4,2	0,1	5,5	1,2	4,8	14,1	0,0	0,8	0,5	55,3	0,1	8,8	0,9	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	98,4
	DP	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-

A composição química dos MSGC em cada amostra foi calculada assumindo-se que todo Nb₂O₅, Ta₂O₅, FeO e MnO identificado por FRX estão presentes na estrutura desses minerais, e utilizando os dados de EDS para calcular os teores dos elementos menores que ocorrem em cada amostra. Em seguida, os teores medidos para esses elementos foram normalizados para 100% e a fórmula química do mineral presente em cada amostra foi calculada para a base de 6 átomos de oxigênio por fórmula unitária (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.**).

Tabela 6 - Composição química dos MSGC, expressas em % de massa de óxidos normalizada para 100%, e fórmula química calculada, em átomos por unidade de fórmula (*apfu*), para base de seis átomos de oxigênio. Dados calculados a partir da composição química *bulk* medida por espectrometria de FRX.

Óxidos	VG-01	CA7	FUMAL	R2-3253	R2-2819	R-1348	R-3246	R-3239	F-32	F-165
FeO	14,1	2,5	15,2	3,4	1,2	10,7	12,3	11,9	16,7	16,3
MnO	5,3	14,2	5,1	10,9	12,8	6,7	7,9	6,0	3,8	5,6
Nb ₂ O ₅	42,5	30,3	54,6	7,6	4,1	31,6	64,6	40,8	59,2	64,9
Ta ₂ O ₅	36,3	52,4	24,4	77,1	80,7	50,0	11,0	40,1	17,3	10,4
TiO ₂	0,9	0,5	0,4	0,0	0,1	0,1	2,6	0,1	1,4	1,3
MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
REE ₂ O ₃	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0	0,2	0,5	0,0	0,6	0,4
U ₃ O ₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,1
WO ₃	0,6	0,0	0,0	1,1	1,1	0,8	0,7	0,9	0,9	1,0
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
átomos por unidade de fórmula (<i>apfu</i>) para base de 6O										
Fe	0,8	0,1	0,8	0,2	0,1	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8
Mg	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn	0,3	0,8	0,3	0,7	0,9	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3
Nb	1,3	1,0	1,5	0,3	0,2	1,0	1,7	1,2	1,6	1,7
Y	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ta	0,6	1,0	0,4	1,7	1,8	1,0	0,2	0,7	0,3	0,2
Ti	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
U	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
W	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
O	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sítio A	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
Sítio B	1,9	2,0	1,9	2,0	2,0	2,0	1,9	2,0	1,9	1,9

Os teores em *apfu* calculados pelas análises obtidas por FRX foram utilizados para determinar as razões Mn/(Mn+Fe) e Ta/(Ta+Nb), para classificação das amostras (Figura 22). As amostras CA7, R2-2819 e R2-3253 foram classificadas como tantalita-(Mn) e as oito amostras restantes como columbita-(Fe). Foram observadas algumas diferenças entre este

gráfico de classificação e o anterior, que apresentou as composições obtidas por análises pontuais. A amostra CA7, por exemplo, indicavam composição característica de columbita-(Mn), quando classificadas a partir da média das análises pontuais obtidas por MEV/EDS. No entanto, a classificação a partir da composição da amostra *bulk* indicou que a amostra CA7 é uma tantalita-(Mn), mas ainda muito próxima ao limite. Isto não indica que os dados obtidos por análises pontuais são descartáveis, pois as fases identificadas em cada análise pontual de fato existem. No entanto, estas diferenças entre a média das análises pontuais e a composição química *bulk* medida por FRX evidenciam a dificuldade de obter uma composição representativa da amostra inteira a partir de dados pontuais para esse tipo de mineral, cuja composição química pode variar em um amplo intervalo.

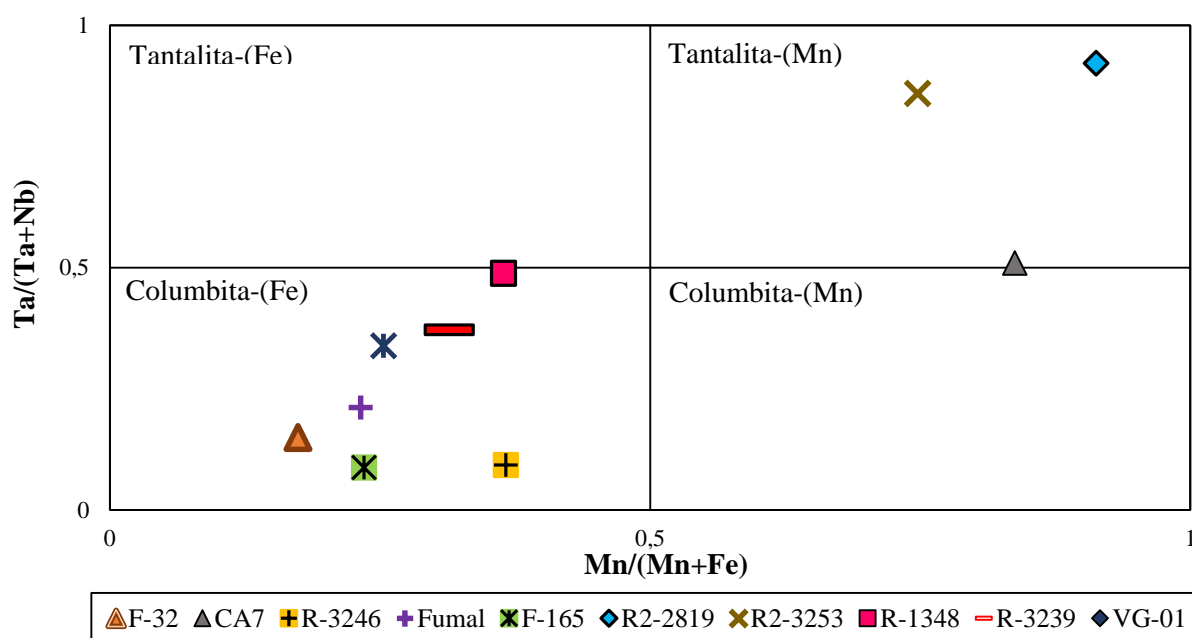


Figura 22 - Diagrama de classificação dos MSGC, a partir dos teores dos elementos constituintes dos MSGC, obtidos na análise química por Fluorescência de Raios-X (FRX).

5.3 Análise Qualitativa por Difração de Raios X

A Tabela 7 apresenta o resultado da interpretação qualitativa dos espectros obtidos em análise por difratometria de raios X. Para cada amostra, foi indicada a mineralogia do MSGC, contida nas bases de dados PDF-04+ do ICDD, que melhor satisfazia a interpretação dos espectros medidos. Os minerais presentes em menores quantidades identificados nas amostras são comuns em pegmatitos graníticos. Sua ocorrência no material analisado pode ter relação com o carreamento de grãos e fragmentos da matriz pegmatítica junto aos grãos de interesse,

incrustação de minerais finos da matriz nos poros e fraturas dos grãos de MSGC, ou indicam a presença de inclusões e minerais de alteração nos grãos de MSGC.

Tabela 7 - MSGC interpretados para cada amostra, seus respectivos códigos do banco de dados PDF-04+, e os minerais acessórios identificados durante interpretação qualitativa dos difratogramas no software Bruker Diffrac. EVA 5.0

Amostra	Mineral (MSGC)	Código	Minerais acessórios identificados
VG-01	Columbita-(Mn)	PDF 04-012-3528	Quartzo
CA7	Columbita-(Mn)	PDF 04-012-3528	Quartzo, spessartita, microlita, cassiterita e epidoto
FUMAL	Columbita-(Fe)	PDF 01-072-7376	Quartzo, rutilo e albita
R2-3253	Tantalita-(Mn)	PDF 04-001-9234	Quartzo, albita, muscovita, biotita e apatita
R2-2819	Tantalita-(Mn)	PDF 01-071-1807	Quartzo, muscovita, zircão, albita e berilo
R-1348	Tantalita-(Fe)	PDF 04-018-7027	Quartzo, rutilo e albita
R-3246	Columbita-(Fe)	PDF 04-020-5646	Quartzo e rutilo
R-3239	Columbita-(Fe)	PDF 04-022-2384	Quartzo e rutilo
M-03	Columbita-(Fe)	PDF 04-012-3519	Quartzo e rutilo
F-32	Columbita-(Fe)	PDF 01-072-7376	Rutilo, albita, cassiterita e quartzo
F-165	Columbita	PDF 01-080-2244	Quartzo, rutilo e albita

5.4 Refinamento pelo Método de Rietveld

A Tabela 8 apresenta a composição mineralógica de cada amostra, os parâmetros de cela obtidos para MSGC utilizando-se o refinamento pelo método de Rietveld e os indicadores estatísticos do refinamento (R_{wp} e GOF). O maior valor obtido para R_{wp} foi de 6,6 e para o GOF foi de 3,3. A figura 23 ilustra o refinamento pelo método de Rietveld, apresentando os difratogramas medidos e calculados, e o resíduo resultante do refinamento das amostras M-03 e R2-2819. Ao observar os resíduos, é possível afirmar que a diferença entre os difratogramas medidos e calculados é muito pequena, o que indica a qualidade do refinamento.

As dimensões medidas para os parâmetros de cela variam entre 14,20 e 14,43 (eixo a), 5,72 e 5,76 (eixo b) e 5,08 e 5,12 Å (eixo c). O eixo a mostrou um intervalo mais amplo de variação de tamanho do que os demais eixos. Isso poderia indicar maior influência da composição química das amostras sobre as dimensões deste eixo, quando comparada aos demais parâmetros de cela.

A Tabela 9 apresenta a composição química calculada, para cada amostra, a partir da composição mineralógica obtida pelo método de Rietveld. Para obter a composição química calculada, foi utilizada a composição dos MSGC de cada amostra medida nas análises pontuais por EDS e a composição química teórica para os outros minerais identificados.

Tabela 8 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld: quantificação das fases minerais (expressas em % de massa), parâmetros de cela (expressos em angstrom (Å) para a dimensão dos eixos e em Å³ para o volume da cela unitária) e indicadores estatísticos de refinamento.

	VG-01	CA7	FUMAL	R2-3253	R2-2819	R-1348	R-3246	R-3239	M-03	F-32	F-165
Quantificação de fases											
Cassiterita	-	0,9	1,8	-	-	-	-	-	-	0,4	-
Plagioclásio	-	-	-	4,9	3,4	2,9	-	-	-	5,7	0,7
Quartzo	2,9	-	0,4	11,3	1,9	5,3	4,7	3,7	0,6	3,2	8,4
Grupo do pirocloro	-	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rutilo	-	-	-	-	-	-	2,6	1,8	0	1,2	1,9
MSGC	97,1	91,6	97,8	82,6	88,9	91,8	92,7	94,5	99,4	89,5	89
Grupo da granada	-	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Supergrupo das micas	-	-	-	1,2	0,7	-	-	-	-	-	-
Zircão	-	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
Berilo	-	-	-	-	2,7	-	-	-	-	-	-
Parâmetros de cela dos MSGC											
<i>a</i> (Å)	14,3	14,3	14,3	14,3	14,4	14,2	14,2	14,3	14,4	14,2	14,2
<i>b</i> (Å)	5,7	5,8	5,7	5,7	5,8	5,7	5,7	5,7	5,8	5,7	5,7
<i>c</i> (Å)	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
Volume (Å³)	417,6	421,1	415,6	418	421,5	416,2	415,5	416,2	423,1	415,7	416,5
Indicadores estatísticos de qualidade do refinamento											
R_{wp}	4,4	6,6	4,8	5,6	6,6	5,6	4,6	5,6	6,3	5,1	4,6
GOF	2,5	3,3	2,6	2,9	3,3	2,9	2,6	2,9	3,3	2,7	2,5

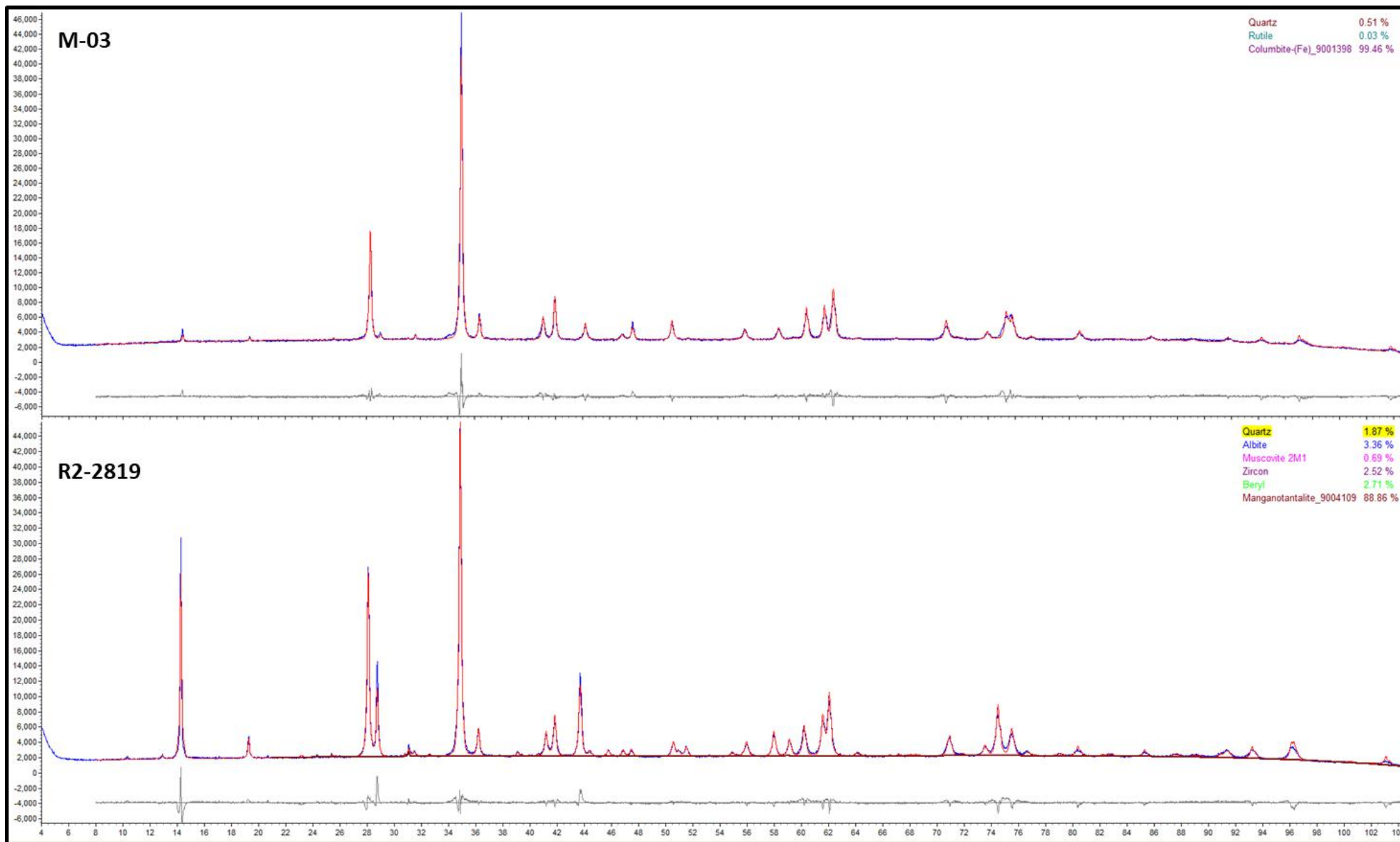


Figura 23 - Resultado do refinamento das amostras M-03 e R2-2819. As curvas em azul correspondem ao espectro medido, e em vermelho ao calculado. As curvas de cor cinza abaixo dos espectros representam o resíduo do refinamento. A quantificação de fases da amostra é observada na extremidade superior direita de cada difratograma.

Tabela 9 - Composição química das amostras calculada a partir da quantificação de fases pelo método de Rietveld. Teores expressos em % de massa de óxidos.

	VG-01	CA7	FUMAL	R2-3253	R2-2819	R-1348	R-3246	R-3239	M-03	F-32	F-165
SnO₂	0,0	0,9	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0
Na₂O	0,0	0,1	0,0	0,6	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1
CaO	0,0	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Al₂O₃	0,0	1,1	0,0	1,5	1,5	0,6	0,0	0,0	0,0	1,2	0,1
SiO₂	2,9	1,9	0,4	15,1	7,1	7,2	4,7	3,7	0,5	7,0	8,9
Nb₂O₅	42,8	34,3	58,5	4,9	3,8	30,5	63,2	38,8	72,3	56,5	61,8
Ta₂O₅	35,9	43,2	20,0	64,9	71,7	45,0	8,0	35,8	6,7	13,5	7,7
F	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TiO₂	0,5	0,5	0,3	0,1	0,0	0,1	5,0	3,8	0,6	2,5	3,1
MnO	5,3	15,0	6,6	11,4	12,1	6,7	7,3	5,9	10,2	3,5	4,8
K₂O	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
REE₂O₃	0,6	0,0	0,5	0,2	0,1	0,5	0,5	0,5	0,4	0,7	0,4
HfO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ZrO₂	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BeO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
FeO	11,9	2,8	11,7	1,2	1,2	9,0	10,2	10,4	9,0	13,3	12,3
MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
U₃O₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
WO₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6	0,5	0,1	0,4	0,7
Soma	98,8	101,4	98,8	99,8	97,1	99,1	99,0	98,4	99,1	98,5	98,8

A composição química obtida por FRX foi comparada com a composição química calculada utilizando-se o resultado da quantificação de fases no refinamento pelo método de Rietveld (DRX), em um gráfico de correlação com os eixos ajustados para escala logarítmica (Figura 24). Isto permitiu conciliar os dados obtidos e validar os resultados adquiridos.

As amostras são compostas majoritariamente por MSGC. Portanto, as composições químicas são caracterizadas pelo predomínio de FeO, MnO, Nb₂O₅ e Ta₂O₅. Os teores de SiO₂ variam entre 1,9 e 15,2%, e sua presença é atribuída a associação dos MSGC com silicatos que são comuns em pegmatitos, como quartzo, plagioclásio e minerais do supergrupo das micas. A comparação entre os dados provenientes do refinamento pelo método de Rietveld e as composições químicas obtidas por espectrometria de FRX mostram boa correlação para os elementos predominantes nas amostras. Os teores de TiO₂ e SiO₂, por sua vez, mostraram valores medidos por FRX mais baixos do que aqueles calculados por DRX. A boa conciliação para os elementos mais abundantes dos MSGC pode ser observada em maior

detalhe na figura 25, e indica a qualidade dos dados obtidos, validando os dois métodos utilizados.

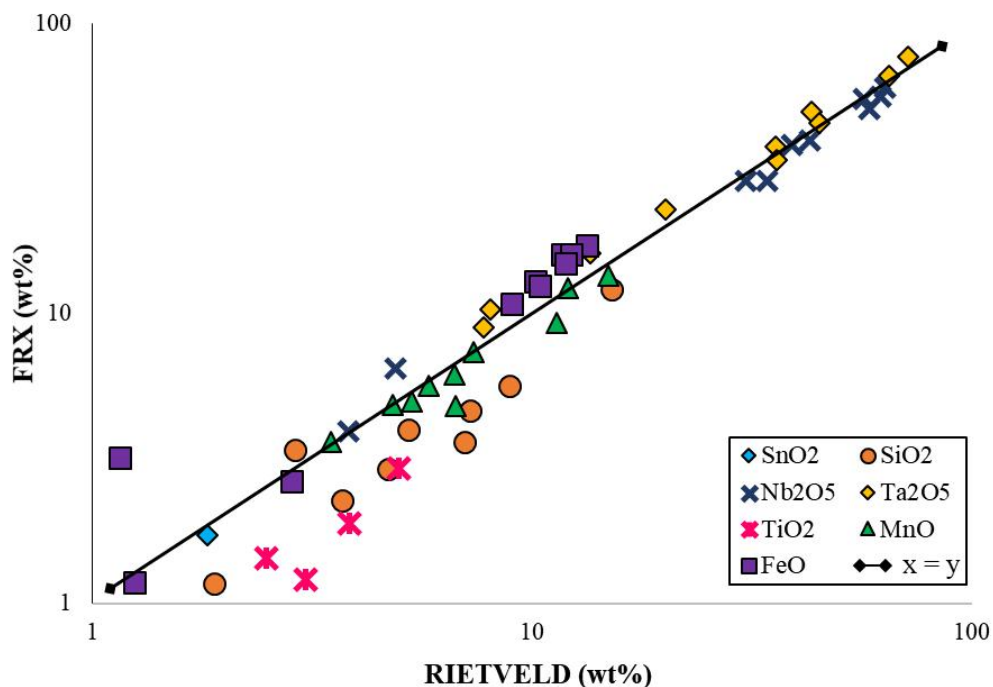


Figura 24 - Conciliação das composições químicas medidas em análises por espectrometria de FRX e calculadas com base nas composições mineralógicas quantificadas pelo método de Rietveld (DRX). Foram considerados apenas os teores acima de 1% para a conciliação.

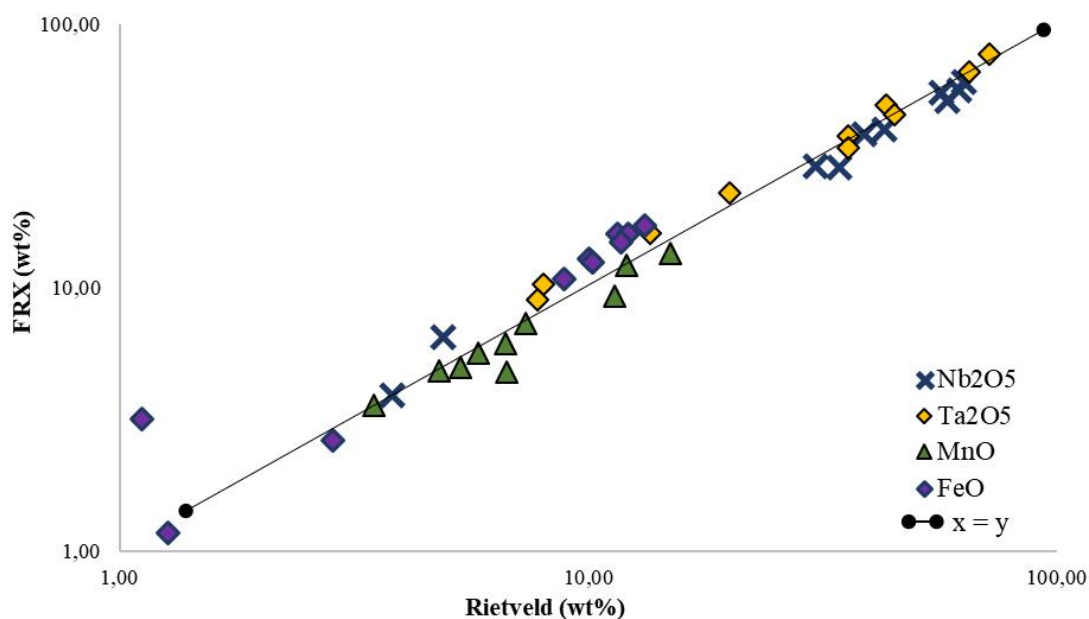


Figura 25 - Conciliação das composições químicas medidas em análises por espectrometria de FRX e calculadas com base nas composições mineralógicas quantificadas pelo método de Rietveld (DRX). Nesta conciliação, constam apenas os elementos predominantes dos minerais de interesse.

5.5 Ordem catiônica das amostras

As dimensões dos eixos a e c que compõem a cela unitária dos MSGC presentes em cada amostra, calculadas no refinamento pelo método de Rietveld, foram usadas para estimar o grau de ordem catiônica das amostras. Esses dados foram plotados no diagrama a - c (Figura 26) de Ercit *et al.* (1995). Nenhuma amostra localiza-se acima da linha pontilhada, que marca o limite para amostras completamente desordenadas. As amostras R-3239, R-3246, F-165 e F-32, no entanto, estão dispostas na parte superior esquerda do diagrama, região que acomoda amostras com alto grau de desordem catiônica. As amostras CA7 e M-03 estão em uma zona intermediária, enquanto a R-1348, VG-01 e FUMAL parecem apresentar mais alto grau de ordem catiônica. As duas amostras restantes, R2-2819 e R2-3253, localizam-se no interior do polígono da parte inferior do diagrama, que marca a ocorrência de amostras completamente ordenadas e livres de impurezas.

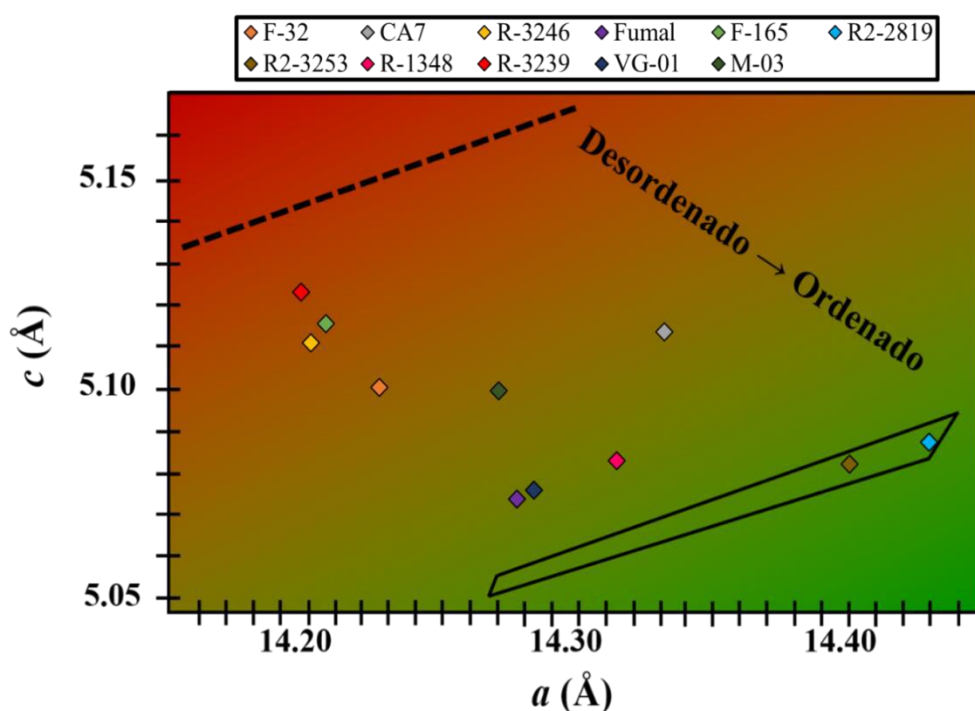


Figura 26 - Diagrama a - c para MSGC, com parâmetros de cela obtidos por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld (Ercit *et al.*, 1995)

A Figura 27 mostra o grau de ordem catiônica dos MSGC, calculado a partir da equação 1, de Ercit (1986). O cálculo dessa grandeza permite classificar as estruturas desses minerais em: desordenadas (0-25%), parcialmente ordenadas (26-75%) e ordenadas (76-100%), conforme estabelecido por Ercit (1986). Entre as amostras estudadas, apenas a R-3239 pode ser classificada como desordenada. As amostras F-165, R-3246, F-32, M-03 e CA7 são

parcialmente ordenadas, enquanto VG-01, R-1348, FUMAL, R2-3253 e R2-2819 classificam-se como ordenadas.

$$\%O.C. = 1727 - 941,6(c - 0,2329a) \quad (1)$$

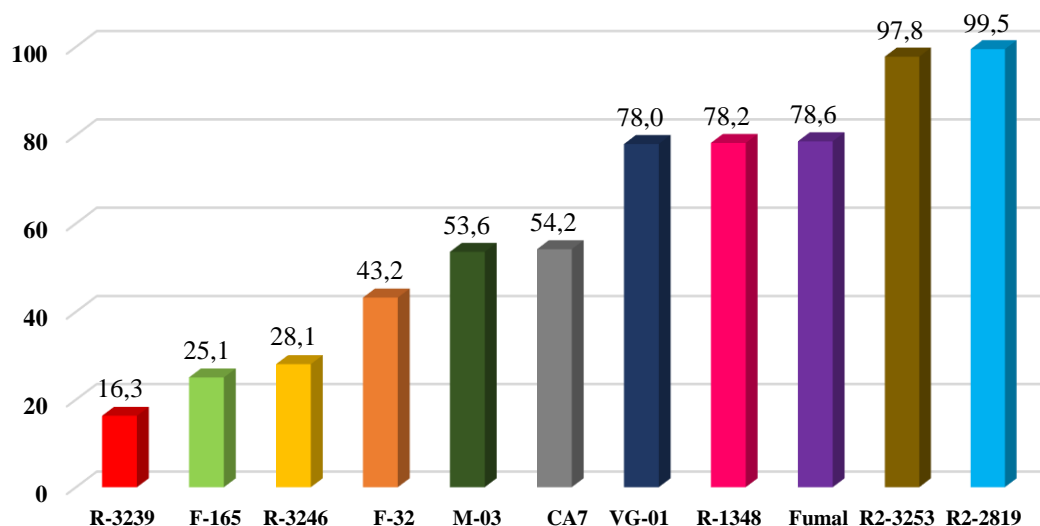


Figura 27 – Grau de ordem catiônica das amostras, em ordem crescente, calculada a partir da equação de Ercit (1986).

Os fatores que controlam o grau de ordem e desordem nos MSGC ainda não são bem definidos, mas acredita-se que estejam relacionados à presença de elementos menores, tamanho do corpo pegmatítico e localização da amostra no corpo (Lumpkin, 1998).

Os teores de Fe, Mn, Ta, Nb, Ti e Sn calculados a partir das análises químicas por FRX foram substituídos nas equações 2, 3 e 4 (Ercit *et al.*, 1995). Para estabelecer estas equações, Ercit *et al.* (1995) consideraram o raio iônico de cada elemento constituinte dos MSGC, estimando até mesmo a influência de elementos que ocorrem em menores quantidades, como o Ti, Sn e Sc. Apesar de considerar que as maiores variações nos parâmetros de cela se dão pelos teores de Fe e Mn, devido às suas diferenças de raio iônico, Ercit *et al.* (1995) indicaram que a entrada de Ta também causa aumento dos parâmetros de cela destes minerais.

$$a = 14,258 + 0,166 * \frac{Mn}{Mn + Fe} + 0,0072 * \frac{Ta}{Ta + Nb} - 0,06 * Ti - 0,02 * Sn + 0,05 * Sc \quad (2)$$

$$b = 5,7296 + 0,031 * \frac{Mn}{Mn + Fe} + 0,0024 * \frac{Ta}{Ta + Nb} - 0,024 * Ti - 0,009 * Sn + 0,02 * Sc \quad (3)$$

$$c = 5,0495 + 0,033 * \frac{Mn}{Mn + Fe} + 0,011 * \frac{Ta}{Ta + Nb} - 0,004 * Ti \quad (4)$$

Como as variações de tamanho do eixo *b* são muito pequenas, foram observados valores muito similares para todas as amostras. As dimensões do eixo *a* calculadas pelas equações foram comparadas àquelas medidas no refinamento pelo método de Rietveld (Figura 28). As amostras desordenadas e parcialmente ordenadas apresentaram maiores diferenças entre os valores obtidos pelos dois métodos, com variações entre 0,06 e 0,14 Å. Já as amostras ordenadas (% O.C. > 76%), apresentaram valores relativamente próximos aos estimados por Ercit *et al.* (1995), com variações entre 0,005 (R2-2819) e 0,05 Å (FUMAL). O eixo *c* apresenta o mesmo comportamento. Neste caso, contudo, as dimensões medidas para as amostras desordenadas são maiores do que as dimensões calculadas pela equação de Ercit *et al.* (1995). Isto pode indicar que a desordem catiônica nos MSGC provoca aumento do eixo *c* em relação às dimensões previstas para amostras ordenadas. Portanto, as equações determinadas por Ercit *et al.* (1995) podem ser utilizadas para amostras com alto grau de ordem catiônica, mas não são representativas de amostras naturais desordenadas.

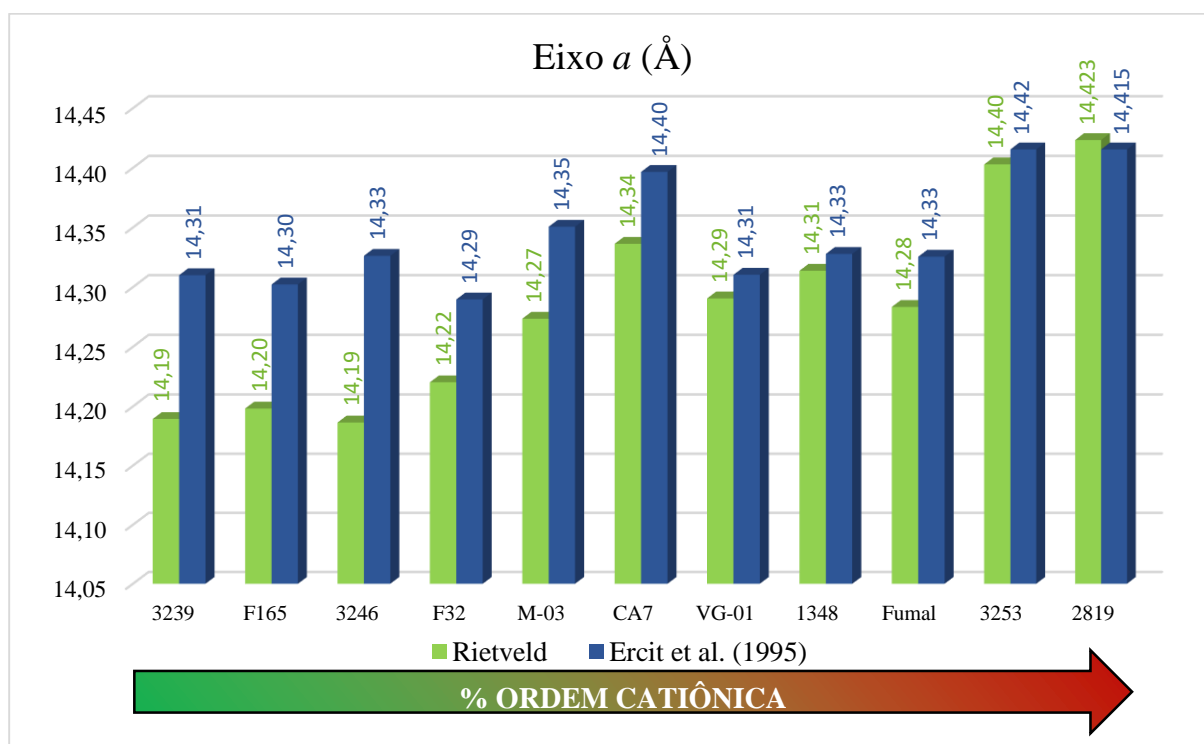


Figura 28 – Comparação das dimensões de eixo *a* de cada amostra: as barras em azul correspondem às dimensões calculadas pela equação de Ercit *et al.* (1995) e em verde às dimensões medidas a partir do refinamento pelo método de Rietveld. As amostras estão dispostas em ordem crescente de grau de ordem catiônica.

5.6 Correlação entre parâmetros de cela e composição química

A variação nas dimensões dos eixos a , b e c e nos volumes da cela unitária foram comparadas com a variação nos teores de Ta e Fe medidos por espectrometria de FRX. Nesta comparação foram elaborados gráficos de dispersão para os quais se ajustou retas de tendência linear e seus coeficientes de correlação (R^2). O fator R^2 consiste em um valor de 0 a 1 que indica o grau de correlação entre os dados. Quanto mais correlacionáveis são os dados, mais o valor do R^2 se aproxima de 1. Isso indica que a relação entre essas duas variáveis pode ser matematicamente descrita pela equação da reta ajustada.

Por compor uma série isomórfica completa, os MSGC podem apresentar teores muito variados dos seus principais constituintes (Fe, Mn, Ta e Nb). O número de átomos de Ta e Nb nos MSGC deve somar um total de 2 átomos para a base de 6 átomos de oxigênio. Por isso, ao determinar o teor de Ta em um mineral deste subgrupo, o Nb pode ser facilmente calculado, caso o mineral seja puro. Este mesmo raciocínio também se aplica aos teores de Fe e Mn, que somam 1 átomo para a base de 6 oxigênios na estrutura dos MSGC. Desta forma, foi definida, arbitrariamente, a utilização dos teores de Ta e Fe, medidos por FRX, para a comparação com os parâmetros de cela, obtidos no refinamento pelo método de Rietveld.

A figura 29 mostra a correlação dos parâmetros de cela dos MSGC em cada amostra com o número de átomos de Ta por fórmula unitária, conforme medido por espectrometria de FRX. Entre os três gráficos que apresentam os teores de tântalo e as dimensões dos eixos a , b e c , a reta que apresenta melhor fator de correlação é a que descreve a relação entre os teores de Ta e as dimensões do eixo a (Figura 29-A), na qual $R^2 = 0,8562$. Para o eixo b (Figura 29-B), também foi observada uma boa correlação entre os dados ($R^2 = 0,8156$). O coeficiente de correlação obtido para os eixos a e b indicam a existência de uma relação direta entre os teores de Ta e Nb e estes dois parâmetros de cela em MSGC. Já as dimensões do eixo c não aparentam ter nenhuma relação com a variação de tântalo nestes minerais, visto que os dados se dispõem de maneira extremamente dispersa, com um $R^2 = 0,1212$ (Figura 29-C). As dimensões do eixo c , no entanto, sofrem forte influência do grau de ordem catiônica, tendendo a menores valores para amostras mais ordenadas e maiores para amostras mais desordenadas (Ercit *et al.*, 1995).

Como consequência da interdependência existente para os eixos a e b , observa-se uma boa correlação dos teores de tântalo com os volumes de cela (Figura 29-D), com $R^2 = 0,8401$. Como a e b são os maiores eixos dos MSGC, as dimensões deles implicam em maiores

variações no volume de cela, que para esses minerais pode ser calculado diretamente pelo produto dos seus três eixos, já que todos os ângulos entre eixos no sistema cristalino ortorrômbico são iguais e retos ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Ao analisar os dados que apresentaram pior ajuste às linhas de tendência, constatou-se que estes correspondiam às amostras com menor grau de ordem catiônica. Isto pode indicar a forte influência do grau de ordem catiônica sobre as dimensões dos parâmetros de cela dos MSGC, implicando na imprevisibilidade da relação entre a composição química e os parâmetros de cela. A figura 30 mostra a mesma comparação, desta vez utilizando somente as amostras ordenadas (grau de ordem catiônica superior a 76%).

No gráfico de correlação entre os teores de Ta e as dimensões do eixo *a* para as amostras ordenadas (Figura 30-A), há um aperfeiçoamento no ajuste dos dados à linha de tendência, e o coeficiente de correlação aumenta para 0,9776. A correlação com o eixo *b* ($R^2=0,9881$) e *c* ($R^2=0,7801$) também é otimizada ao serem consideradas apenas as amostras mais ordenadas (Figuras 30-B e 30-C). No entanto, apesar da melhora expressiva no grau de correlação entre o eixo *c* e os teores de Ta, o coeficiente de correlação ainda não é satisfatório. Além disso, a dimensão deste eixo nas amostras varia em um intervalo muito curto para afirmar se há influência da composição química destes minerais sobre este parâmetro. Os volumes de cela também apresentaram melhor ajuste dos dados com a eliminação das amostras desordenadas e parcialmente ordenadas, apresentando um $R^2=0,9834$ (Figura 30-D).

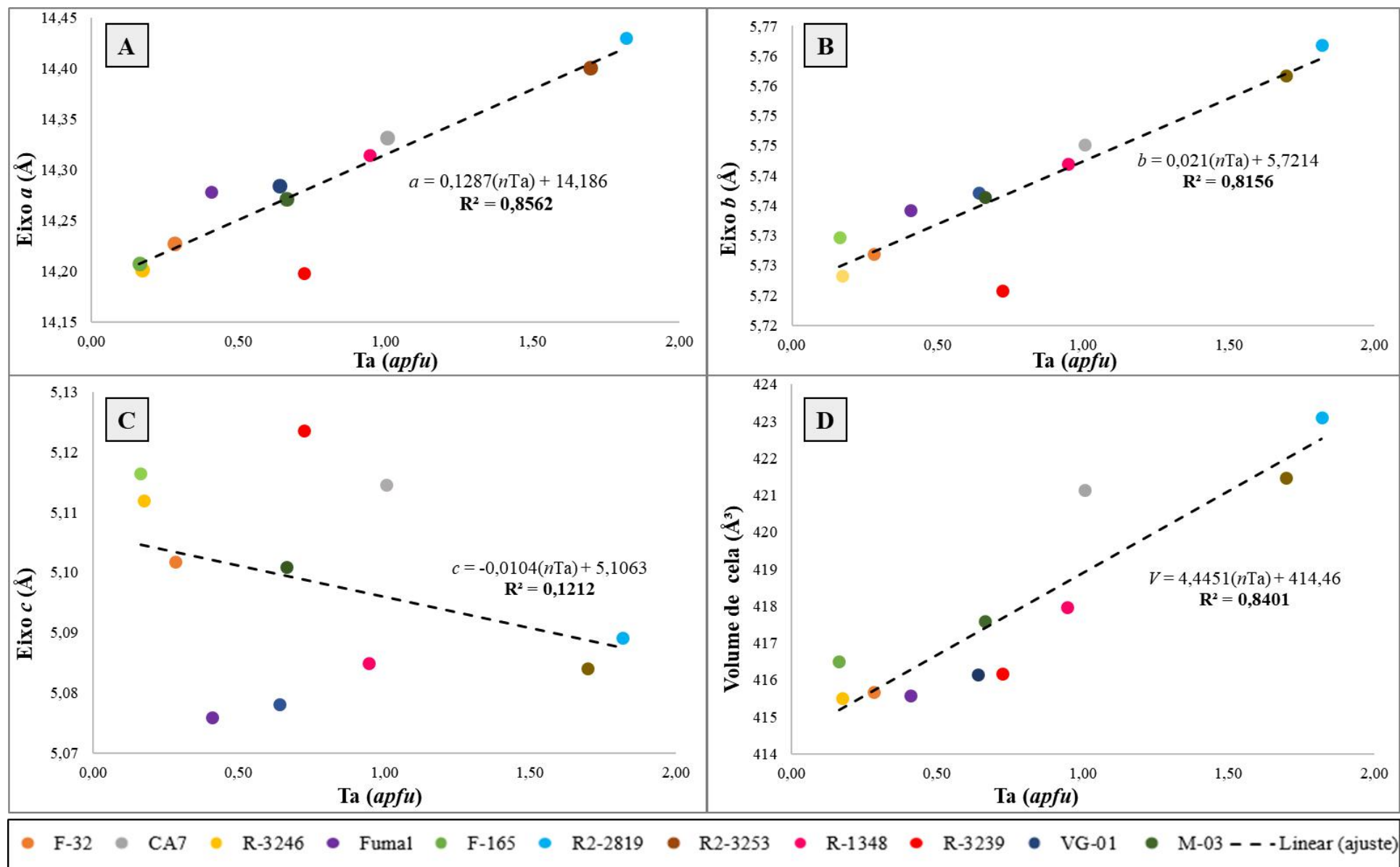


Figura 29 - Gráfico de correlação entre os teores de Ta, em átomos por unidade de fórmula (apfu) e os parâmetros de cela unitária. (A) Ta vs eixo a , (B) Ta vs eixo b , e (C) Ta vs eixo c e (D) Ta vs volume de cela (Å³).

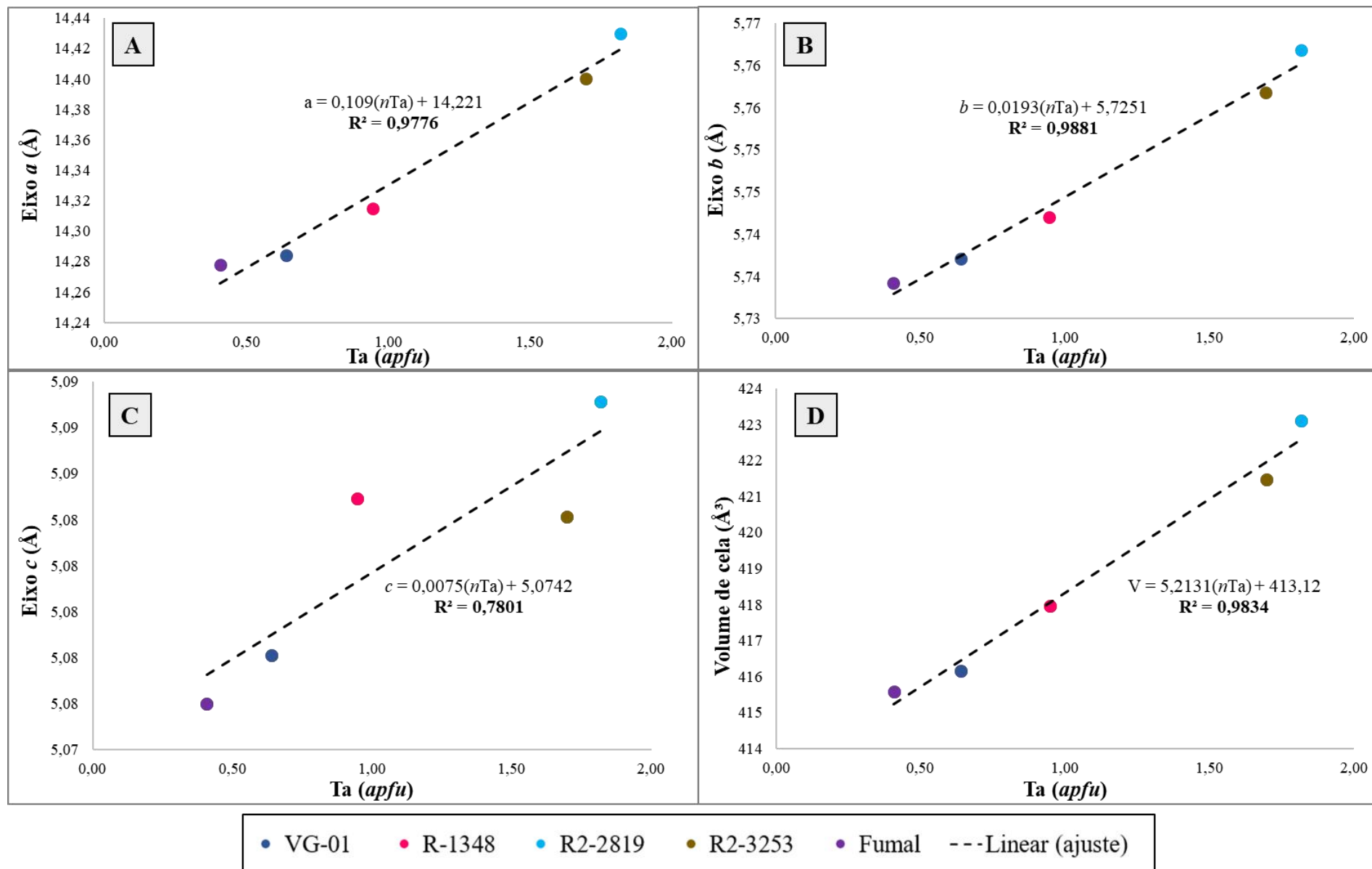


Figura 30 - Gráfico de correlação entre os teores de Ta das 5 amostras ordenadas, em átomos por unidade de fórmula (*apfu*) e os parâmetros de cela unitária. (A) Ta vs eixo *a*, (B) Ta vs eixo *b*, e (C) Ta vs eixo *c* e (D) Ta vs volume de cela (\AA^3).

A figura 31 apresenta a correlação entre os teores de Fe e os parâmetros de cela nos MSGC. Foi observada uma tendência junto às variações dos eixos *a* (Figura 31-A) e *b* (Figura 31-B), mas os dados não apresentaram bom ajuste, sendo obtidos valores de R^2 iguais a 0,6515 e 0,6407, respectivamente. Para o eixo *c* (Figura 31-C) foi obtido $R^2 = 0,0002$ e os dados não apresentam nenhuma tendência visível, o que aponta como inexistente a interdependência entre estes dois fatores. Apesar da baixa correlação observada entre os teores de Fe e a dimensão de cada eixo individualmente, há forte correlação com os volumes de cela (Figura 31-D), corroborada pela qualidade do ajuste da linha de tendência ($R^2 = 0,9036$).

Observou-se que, utilizando somente as cinco amostras ordenadas (%O.C.>76 %), os coeficientes de correlação são superiores à 0,99 nos gráficos de correlação dos teores de Fe com o eixo *a* (Figura 32-A), eixo *b* (Figura 32-B) e com os volumes de cela (Figura 32-D). Para o eixo *c* (Figura 32-C) também há aprimoramento no ajuste dos dados, e o R^2 aumenta para 0,7489. Isto confirma a relação direta existente entre os teores de Fe e Mn e os parâmetros de cela em amostras ordenadas de MSGC.

As cinco amostras ordenadas, consideradas para a construção dos gráficos apresentados nas figuras 30 e 32, apresentam aumento concomitante dos teores de Mn e de Ta. As razões Ta/(Ta+Nb) e Mn/(Mn+Fe) apresentam correlação positiva com o grau de evolução de corpos pegmatíticos, refletindo a maior solubilidade do Mn em relação ao Fe e do Ta em relação ao Nb (Mulja *et al.*, 1996; Romer *et al.*, 1996). Portanto, é esperado que amostras naturais de MSGC com maiores teores de Ta também apresentem maiores teores de Mn, pois o enriquecimento nestes elementos está relacionado a fases com maior grau de fracionamento magmático.

A influência dos teores de Fe e Mn nos parâmetros de cela dos MSGC é reconhecida por diversos autores (Wenger *et al.*, 1991; Ercit *et al.*, 1995; Tealdi *et al.*, 2004). Esta correlação é explicada pela diferença de raio iônico entre os cátions de Fe^{2+} (0,75 Å) e Mn^{2+} (0,81 Å) em coordenação octaédrica (Shannon, 1976). Como o Mn^{2+} possui maior raio iônico, é esperado um aumento nos parâmetros de cela como aumento dos teores de Mn no sítio A dos MSGC.

O Ta^{5+} e o Nb^{5+} , por sua vez, possuem exatamente o mesmo raio iônico (0,78 Å) (Shannon, 1976), quando ocorrem em coordenação octaédrica. No entanto, os gráficos de correlação do presente trabalho, para os teores de Ta, mostram correlação positiva dos dados,

com R^2 máximo de 0,9881. Esta correlação não pode ser explicada por diferenças entre o raio iônico destes elementos. No entanto, as ligações Nb-O e Ta-O não são completamente iônicas (Ewing, 1975), e há uma grande diferença entre as massas atômicas destes dois elementos ($A_{Ta} \approx 181$ e $A_{Nb} \approx 93$ u). O Ta apresenta massa atômica muito superior à do Nb, portanto as ligações Ta-O são mais longas do que Nb-O, devido às diferentes constantes de força destas ligações, podendo resultar em expansões nos parâmetros de cela com o aumento dos teores de Ta nos MSGC.

As melhores equações determinadas, baseando-se na análise do fator R^2 e, conseqüentemente, do ajuste dos dados, são aquelas que correlacionam os teores de Ta e Fe, em átomos por unidade de fórmula (apfu), aos eixos a e b e aos volumes de cela, para amostras ordenadas (Equações 5 a 10).

$$nTa = (a - 14,221)/0,109 \quad (5)$$

$$nTa = (b - 5,7251)/0,0193 \quad (6)$$

$$nTa = (V - 413,12)/5,2131 \quad (7)$$

$$nFe = (14,447 - a)/0,1908 \quad (8)$$

$$nFe = (5,765 - b)/0,0336 \quad (9)$$

$$nFe = (423,88 - V)/9,073 \quad (10)$$

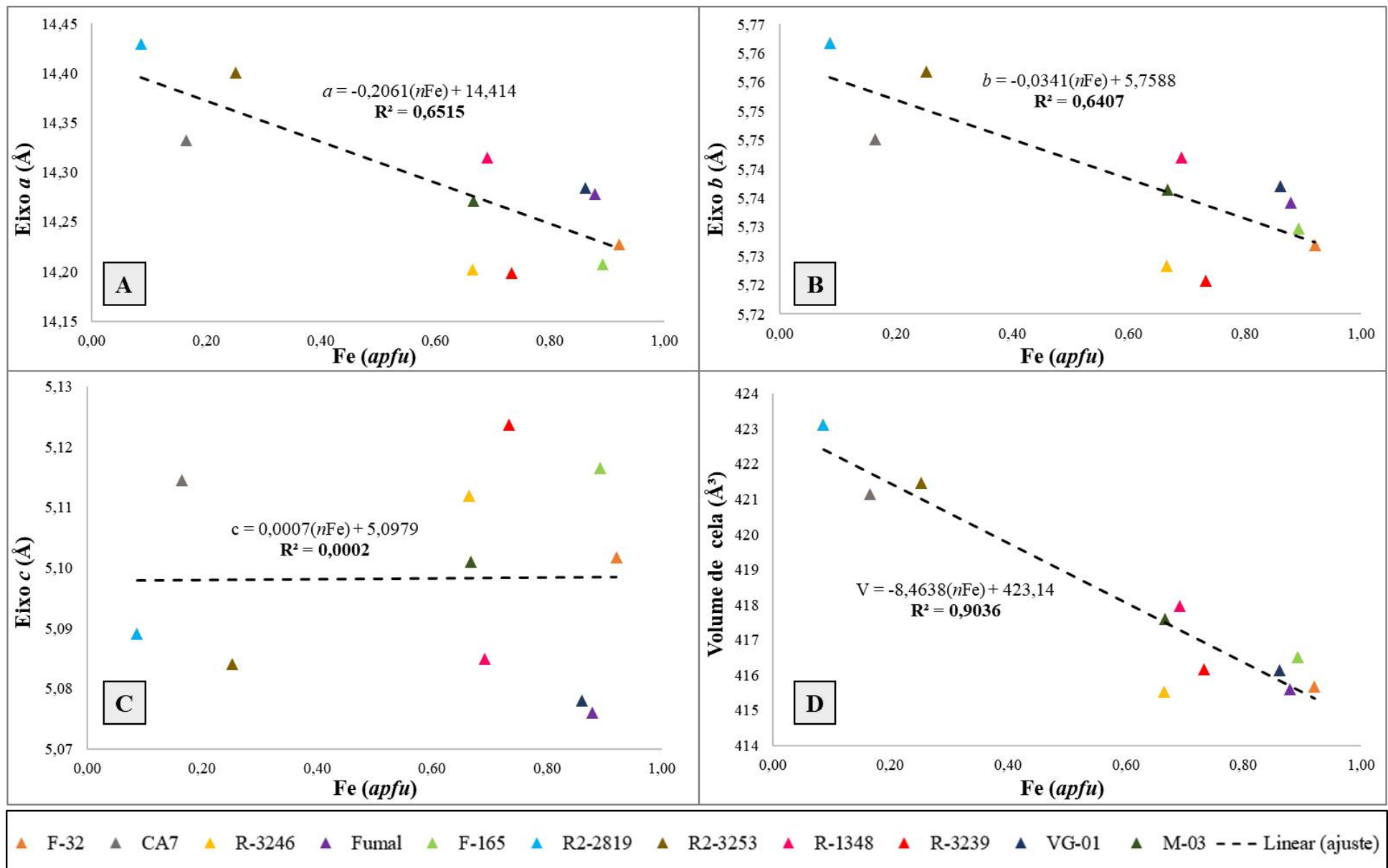


Figura 31 - Gráfico de correlação entre os teores de Fe, em átomos por unidade de fórmula (*apfu*) e os parâmetros de cela unitária. (A) Fe vs eixo *a*, (B) Fe vs eixo *b*, e (C) Fe vs eixo *c* e (D) Fe vs volume de cela (Å³).

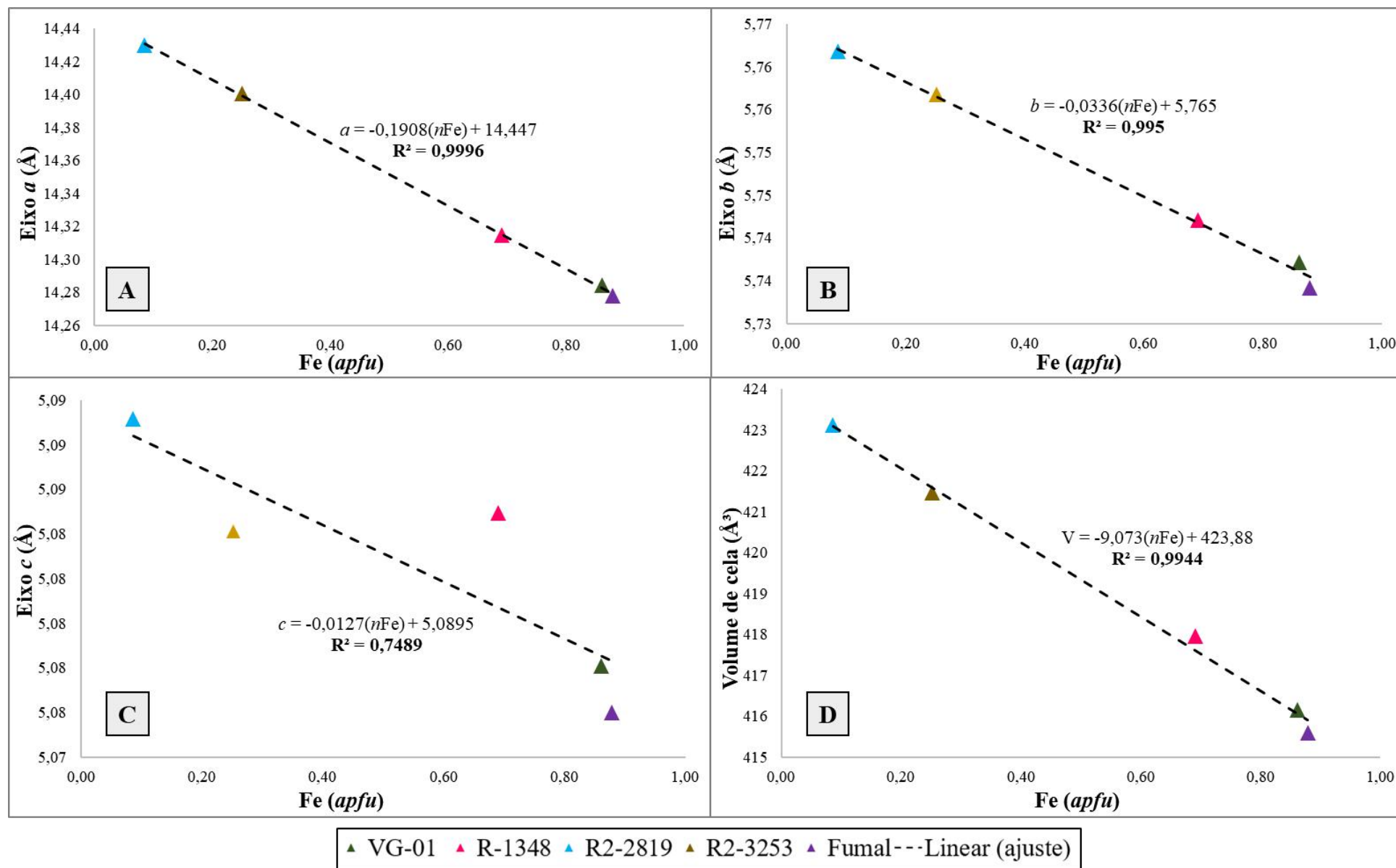


Figura 32 - Gráfico de correlação entre os teores de Fe das 5 amostras ordenadas, em átomos por unidade de fórmula (*apfu*) e os parâmetros de cela unitária. (A) Fe vs eixo *a*, (B) Fe vs eixo *b*, e (C) Fe vs eixo *c* e (D) Fe vs volume de cela (Å³).

5.7 Aplicação das equações

As equações 5 a 10 foram aplicadas em dados da amostra VG-04 (0,5 A), com o intuito de testar as correlações estabelecidas.

A tabela 10 apresenta a quantificação de fases da amostra e as dimensões dos eixos *a*, *b* e *c*, obtidos no refinamento pelo método de Rietveld. A fração 0,5 A da amostra VG-04 é composta por MSGC, monazita, minerais do grupo da granada e xenotímio. As dimensões dos parâmetros de cela dos MSGC nesta amostra correspondem a 14,275 (eixo *a*), 5,736 (eixo *b*) e 5,07 Å (eixo *c*). Ao aplicar as dimensões dos eixos *a* e *c* na equação 1, determinou-se grau de ordem catiônica de 83%, o que permite classificar esta amostra como ordenada.

Tabela 10 - Resultados do refinamento pelo método de Rietveld da amostra VG-04 (0,5 A). Composição mineralógica do concentrado, obtida pela quantificação de fases (expressa em % de massa), e parâmetros de cela dos MSGC da amostra (Å e Å³).

VG-04 (0,5 A)			
Quantificação de fases (wt%)		Parâmetros de cela (MSGC)	
Monazita	0,7	a (Å)	14,275
Grupo da Granada	0,7	b (Å)	5,736
Xenotímio-(Y)	0,01	c (Å)	5,070
Columbita-(Mn)	98,7	Volume (Å ³)	415,135

A Tabela 11 apresenta os teores de Ta, Nb, Fe e Mn medidos, por MEV/EDS, e calculados, utilizando-se os parâmetros de cela e as equações 5 a 10. A composição medida por MEV/EDS corresponde à média de 24 análises pontuais em grãos de MSGC da amostra VG-04 (0,5 A), obtidas por Silva *et al.* (2016). Os teores de Ta e Fe foram calculados com a aplicação das equações, enquanto Nb e Mn foram determinados por compensação estequiométrica.

Os teores calculados a partir das equações dos eixos *a* e *b* são muito similares aos medidos, com variação máxima de 0,07 *apfu*. Para a equação que relaciona os teores destes elementos aos volumes de cela, as composições apresentaram maiores variações, com até 0,13 *apfu* de diferença, para átomos de Fe.

Tabela 11 - Teores medidos e calculados dos principais constituintes dos MSGC, expressos em átomos por unidade de fórmula (*apfu*), calculados para uma base de 6O.

VG-04 (0,5 A)				
Átomos (<i>apfu</i>)	MEV/EDS	Rietveld		
	Média (N = 24) (Silva <i>et al.</i> , 2016)	Equações eixo <i>a</i>	Equações eixo <i>b</i>	Equações volume
		Equação 5 (R ² = 0,9776)	Equação 6 (R ² = 0,9881)	Equação 7 (R ² = 0,9834)
Ta	0,50	0,49	0,54	0,39
Nb	1,50	1,51	1,46	1,61
		Equação 8 (R ² = 0,9996)	Equação 9 (R ² = 0,9950)	Equação 10 (R ² = 0,9944)
Fe	0,83	0,90	0,87	0,96
Mn	0,15	0,10	0,13	0,04

Os melhores resultados foram obtidos com o uso da equação 5 para o cálculo de Ta e Nb e da equação 9 para a determinação de Fe e Mn. As equações 6 e 8, no entanto, são as mais confiáveis, visto que estas descrevem linhas de tendência com R² mais próximos de 1. Os resultados com o uso dessas equações são razoáveis, mas divergiram parcialmente da composição média da amostra VG-04. Estas diferenças são esperadas, no entanto, pois a composição química dos MSGC medida por EDS não necessariamente é representativa da amostra total. Portanto, para validar o uso das equações como método quantitativo, seria necessário reproduzir este teste para um grande número de amostras e comparar os resultados com a composição química *bulk* obtida por uma metodologia independente.

5.8 Tratamento por *annealing*

O resultado da análise por DRX das amostras após o tratamento por *annealing* mostra que elas passaram a ser compostas principalmente por MSGC, óxido de Nb-Fe ($\text{Nb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$), rossovskyita $[(\text{Fe}^{3+},\text{Ta})(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_4]$, tantita (Ta_2O_5) e wodginita $[\text{Mn}^{++}(\text{Sn},\text{Ta})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_8]$, além de quartzo, rutilo e minerais do grupo do plagioclásio. A amostra R2-2819 foi a única amostra que apresentou a mesma mineralogia antes e depois do *annealing*.

As demais fases minerais de Ta e Nb, além dos MSGC, não foram identificadas nas análises realizadas antes do tratamento por *annealing*. Isso indica que o processo de aumento da ordem catiônica dos MSGC envolveu a extração destas outras fases minerais. Kinast *et al.* (2011) descrevem a transformação de MSGC para wodginita e óxidos de Nb e Ta (Equação 11) durante tratamento por *annealing* em ar, devido a reações de oxidação. A rossovskyita (Konovalenko *et al.*, 2015), por sua vez, possui composição química similar à dos MSGC, mas apresenta altos teores de Ti ($\text{TiO}_2 \approx 7,69$ wt%) e menores teores de Mn ($\text{Mn} \approx 1,68$ wt%). A razão $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ deste mineral é de 35,6:64,4, enquanto nos MSGC ocorre apenas Fe^{2+} . Desta forma, a ocorrência de rossovskyita nos produtos analisados após o *annealing* indica que houve oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} , e possivelmente reação com minerais de Ti, como o rutilo. Isto pode sugerir que a vazão de N_2 injetada durante o aquecimento das amostras não foi suficiente para expulsar todo o O_2 da atmosfera do forno mufla.



Alguns picos dos difratogramas correspondem a materiais que não foram identificados, e consequentemente não puderam ser refinados devido à ausência de estruturas disponíveis no banco de dados. Portanto, não foi possível realizar a quantificação de fases das amostras pelo método de Rietveld após o *annealing*. Ainda assim, todos os difratogramas foram refinados, utilizando as estruturas dos minerais, e compostos químicos com estrutura cristalina definida, identificados em cada amostra, apenas para a obtenção dos parâmetros de cela dos MSGC, apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros de cela dos MSGC presentes nas amostras após tratamento por *annealing*, obtidos no refinamento pelo método de Rietveld. Os valores estão expressos em angstrom (Å) para a dimensão dos eixos, e em Å³ para o volume da cela unitária.

Parâmetros de cela dos MSGC (após <i>annealing</i>)									
	VG-01	M-03	F-32	R-3239	R2-3253	R2-2819	FUMAL	R-1348	R-3246
<i>a</i> (Å)	14,42	14,41	14,39	14,35	14,42	14,43	14,42	14,41	14,34
<i>b</i> (Å)	5,76	5,76	5,77	5,75	5,75	5,76	5,76	5,75	5,75
<i>c</i> (Å)	5,08	5,08	5,08	5,08	5,09	5,09	5,08	5,08	5,07
Volume (Å ³)	422,33	421,52	422,23	418,74	422,45	423,47	422,22	420,82	418,05

A figura 33 mostra a classificação das amostras quanto a sua ordem catiônica após o tratamento por *annealing*. Todas as amostras são classificadas como ordenadas, e apresentam grau de ordem acima de 94%. As duas amostras mais ordenadas antes do *annealing*, no entanto, foram deslocadas para o exterior do polígono que marca a presença de amostras livres de impurezas. Na amostra R2-3253, o grau de ordem foi reduzido de 97,8 para 94,7 e da amostra R2-2819 diminuiu de 99,5 para 97,1%, mas todas as outras amostras apresentaram aumento no grau de ordenamento.

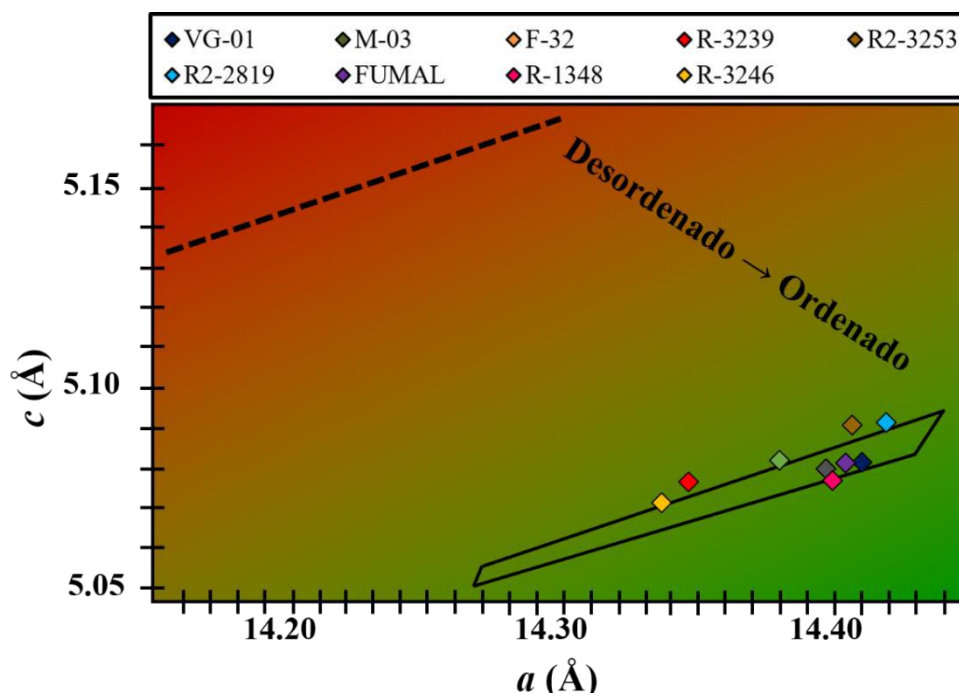


Figura 33 - Diagrama a-c para MSGC (Ercit *et al.*, 1995) após *annealing*, com parâmetros de cela obtidos por refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld.

O objetivo de ordenar os MSGC foi alcançado e foram obtidos os parâmetros de cela para estes minerais em cada amostra. No entanto, cátions de Fe, Mn, Ta e Nb, que antes do tratamento por *annealing* estavam presentes apenas nos MSGC, passaram a compor diversos minerais e outras fases cristalinas, impossibilitando o uso dos dados obtidos para construção dos gráficos de correlação, já que não foi possível obter a composição química dos MSGC restantes em cada amostra após o *annealing*. Caso as diferentes fases estejam individualizadas nas amostras e os MSGC apresentem composição química homogênea, futuramente estes teores podem ser obtidos por análises pontuais em MEV/EDS e comparados com os teores calculados com o uso das equações a partir dos parâmetros de cela medidos.

6 CONCLUSÕES

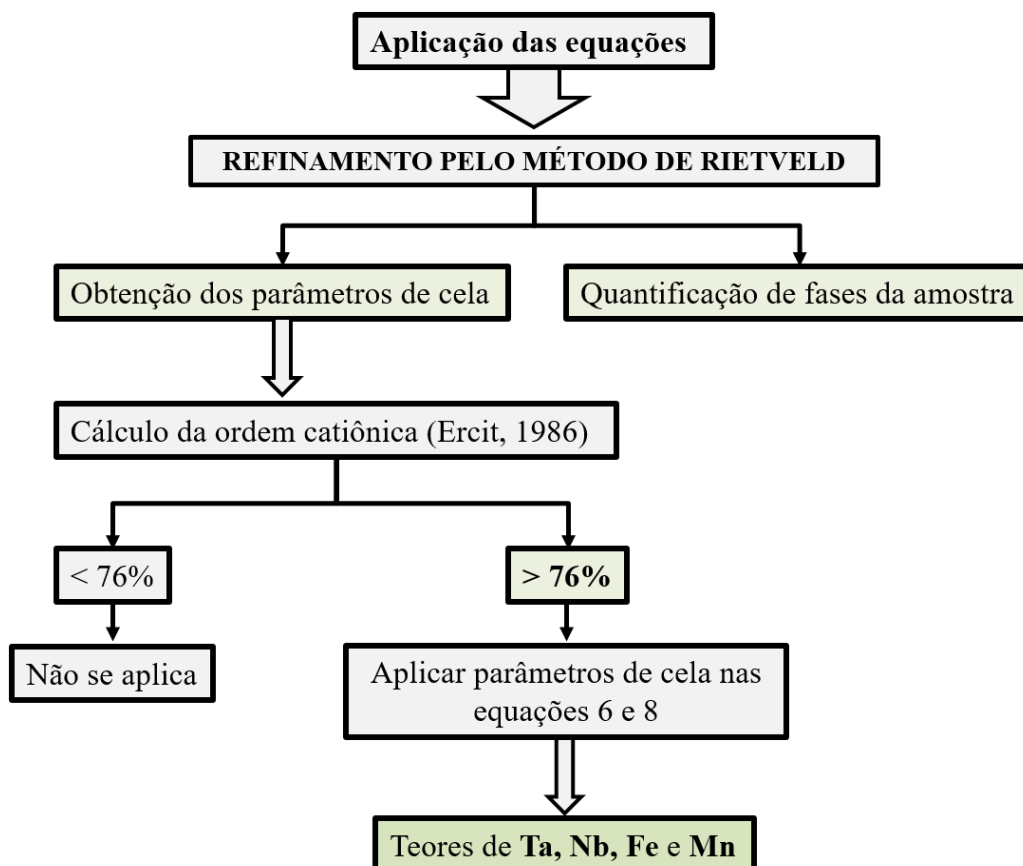
A composição química das amostras é constituída principalmente por Nb₂O₅, Ta₂O₅, FeO, MnO e SiO₂, enquanto a mineralogia é composta por MSGC, cassiterita, plagioclásio, quartzo, minerais do supergrupo do pirocloro, rutilo, spessartita, minerais do supergrupo das micas, zircão e berilo. Os MSGC presentes nas amostras CA7, R2-2819 e R2-3253 antes do tratamento por *annealing* correspondem a tantalita-(Mn), e nas amostras VG-01, FUMAL, R-1348, R-3239, M-03, F-32 e F-165 ocorre predominantemente columbita-(Fe). A dimensão dos eixos destes minerais varia de 14,20 a 14,43 (eixo *a*), 5,72 a 5,76 (eixo *b*) e 5,08 a 5,12 Å (eixo *c*). O grau de ordem catiônica dos MSGC presentes nas amostras varia entre 16,3 e 99,5%. A amostra R-3239 foi classificada como desordenada, enquanto VG-01, R-1348, FUMAL, R2-3253 e R2-2819 são ordenadas, e as demais amostras são parcialmente ordenadas.

A correlação entre a composição química dos MSGC e seus parâmetros de cela unitária confirma a existência de uma relação entre os teores de Ta⁵⁺ e Fe²⁺ e as dimensões dos eixos *a* e *b* e dos volumes de cela unitária. A amostra desordenada R-3239 foi a que apresentou maiores desvios das linhas de tendência ajustadas nos gráficos de correlação. Além disso, as retas ajustadas considerando apenas as cinco amostras classificadas como ordenadas apresentaram valores de R² muito próximos de 1 para as equações que descrevem a relação entre teores de Ta⁵⁺ e Fe²⁺ e a dimensão dos eixos *a* e *b* e os volumes de cela unitária.

Apesar dos melhores resultados, no caso da amostra VG-04 (0,5 Å), terem sido obtidos com o uso das equações 5 [$n\text{Ta}=(a-14,221)/0,109$] e 9 [$n\text{Fe}=(5,765-b)/0,0336$], as melhores linhas de tendência ajustadas para Ta e Fe são descritas pelas equações 6 [$n\text{Ta}=(b-5,7251)/0,0193$] e 8 [$n\text{Fe}=(14,447-a)/0,1908$]. Para determinar a equação mais adequada para o cálculo de cada elemento, seria necessário realizar testes em diversas amostras, e comparar os teores calculados com a composição química de amostra *bulk* obtida por uma metodologia independente. No entanto, a princípio, as equações 6 e 8 são as mais adequadas para a quantificação da substituição isomórfica entre Ta-Nb e Fe-Mn nos MSGC.

A aplicação das equações para obtenção dos teores de Fe, Mn, Ta e Nb nestes minerais pode ser realizada a partir do método apresentado no fluxograma abaixo. O cálculo destes teores a partir das equações determinadas neste trabalho agiliza a etapa de

caracterização mineral, permitindo obter a composição química majoritária dos MSGC simultaneamente à quantificação das fases minerais presentes na amostra. Além disso, pode permitir maior precisão na obtenção da composição química da amostra total para amostras de MSGC heterogêneas. É importante destacar que a metodologia proposta permitiria quantificar somente a composição química principal (Fe, Mn, Nb e Ta) dos MSGC. Portanto, elementos menores e traços que frequentemente ocorrem nesses minerais não podem ser quantificados utilizando-se essa técnica.



A validação efetiva das equações como ferramentas quantitativas, no entanto, depende de testes mais extensivos e de investigações mais profundas a respeito da influência da ordem catiônica sobre os parâmetros de cela, visando avaliar a possibilidade de desenvolver uma técnica semelhante para amostras compostas por MSGC desordenados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, F. E. A. Caracterização mineralógica do minério de Sn-Nb-Ta-Li da mina da Volta Grande, com enfoque nos minerais carreadores de elementos terras raras. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ÁVILA, C. A.; TEIXEIRA, W.; CORDANI, U. G.; MOURA, C. A. V.; PEREIRA, R.M. Rhyacian (2.23– Rhyacian (2.23– 2.20 Ga) juvenile accretion in the southern São Francisco craton, Brazil: Geochemical and isotopic evidence from the Serrinha magmatic suite, Mineiro belt. *Journal of South American Earth Science*, v. 29, n. 2, p. 464–482, 2010.
- BALASSONE, G.; DANISI, R. M.; ARMBRUSTER, T.; ALTOMARE, A.; MOLITERNI, A. G.; PETTI, C.; MONDILLO, N.; GHIARA, M. R.; SAVIANO, M. An insight into crystal chemistry and cation order of columbite-(Fe) and columbite-(Mn) from worldwide occurrences. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, v. 192, n. 3, p. 275–287, 2015.
- CERNY, P.; ERCIT, T. S. Mineralogy of Niobium and Tantalum: Crystal Chemical Relationships, Paragenetic Aspects and Their Economic Implications. *Lanthanides, Tantalum and Niobium*, p. 27-79, 1989.
- CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 109, n. 1, p. 1, 2004.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdUPUCRS, 2007.
- DERMATAS, D.; CHRYSOCHOOU, M.; PARDALI, S.; GRUBB, D. G. Influence of x-ray diffraction sample preparation on quantitative mineralogy: implications for

- chromate waste treatment. *Journal of Environmental Quality*, v. 36, n. 2, p. 487–497, 2007.
- DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- DOS SANTOS, C. A.; ZAWISLAK, L. I.; KINAST, E. J.; ANTONIETTI, V.; CUNHA, J. B. M. Crystal chemistry and structure of the orthorhombic $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ family of compounds. *Brazilian Journal of Physics*, v. 31, n. 4, p. 616–631, 2001.
- DOS SANTOS, C. A.; ZAWISLAK, L. I.; ANTONIETTI, V.; KINAST, E. J.; CUNHA, J. B. M. Iron oxidation and order-disorder in the $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$ transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 11, n. 36, p. 7021–7033, 1999.
- DOS SANTOS, H.; NEUMANN, R.; ÁVILA, C. A. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. *Minerals*, v. 7, n. 9, p. 164, 2017.
- ERCIT, T. S. *The Simpsonite Paragenesis: The Crystal Chemistry and Geochemistry of Extreme Ta Fractionation*. Tese de PhD - University of Manitoba, Winnipeg, 1986.
- ERCIT, T. S.; WISE, M. A.; CERNY, P. Compositional and structural systematics of the columbite group. *American Mineralogist*, v. 80, n. 5–6, p. 613–619, 1995.
- EWING, R. C. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state: Discussion. *American Mineralogist*, v. 60, n. 7–8, p. 728–733, 1975.
- FRANCESCONI, R. *Pegmatitos da região de São João del Rei, MG*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.
- GABE, E. J.; PORTHEINE, J. C.; WHITLONE, S. H. A Reinvestigation of the Epidote Structure: Confirmation of the Iron Location. *American Mineralogist*, v. 58, n. 3-4 parte 1, p. 218–223, 1973.

- GASPERIN, M. Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale et d'étain
Sample: synthetic. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie
des Sciences, 240, p. 2340-2342, 1955.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D.;
LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-
Ray Microanalysis. Boston, MA: Springer US, 1992.
- GORDY, W. A Relation between Bond Force Constants, Bond Orders, Bond Lengths,
and the Electronegativities of the Bonded Atoms. The Journal of Chemical
Physics, v. 14, n. 5, p. 305–320, 1946.
- GRAUPNER, T.; MELCHER, F.; GÄBLER, H. E.; SITNIKOVA, M.; BRÄTZ, H.;
BAHR, A. Rare earth element geochemistry of columbite-group minerals: LA-
ICP-MS data. Mineralogical Magazine, v. 74, n. 4, p. 691–713, 2010.
- GRICE, J. D.; FERGUSON, R. B.; HAWTHORNE, F. C. The crystal structures of
tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba; I, Tantalite and
ixiolite. The Canadian Mineralogist, v. 14, n. 4, p. 540–549, 1976.
- HUSSON, E.; REPELIN, Y.; BRUSSET, H.; CERÉZ, A. Spectres de vibration et calcul
du champ de force des antimonates et des tantalates de structure trirutile.
Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, v. 35, n. 10, p. 1177–
1187, 1979.
- JACOBSON, M. I.; CALDERWOOD, M. A.; GRGURIC, B. A. Guidebook to the
pegmatites of Western Australia. Pegmatites of Western Australia, 2007.
- KINAST, E. J.; ISNARD, O.; DA CUNHA, J. B. M.; DE VASCONCELLOS, M. A. Z.;
DOS SANTOS, C. A. A new approach for the determination of multiple cation
locations and ordering, using the example of natural and heat-treated columbites.
Journal of Applied Crystallography, v. 44, n. 4, p. 738–746, 2011.
- KLEEBOEG, R.; MONECKE, T.; HILLIER, S. Preferred Orientation of Mineral Grains
in Sample Mounts for Quantitative XRD Measurements: How Random are
Powder Samples? Clays and Clay Minerals, v. 56, n. 4, p. 404–415, 2008.
- KLEIN, S.; WEITZEL, H. Magnetische struktur von $\text{Mn}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_2\text{O}_6$,
manganotantalit. Acta Crystallographica, Section A, 32, p. 587-591, 1976.

- KNORR, K.; NEUMANN, R. Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite. Broekmans, M.A.T.M. (Ed.), Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM). Springer, Berlin Heidelberg, p. 377–384, 2012.
- KONOVALENKO, S. I.; ANANYEV, S. A.; CHUKANOV, N. V.; RASTSVETAeva, R. K.; AKSENOV, S. M.; BAEVA, A. A.; GAINOV, R. R.; VAGIZOV, F. G.; LOPATIN, O. N.; NEBERA, T. S. A new mineral species rossovskyite, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ta})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$: crystal chemistry and physical properties. Physics and Chemistry of Minerals, v. 42, n. 10, p. 825–833, 2015.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report, LAUR, p. 86-748, 2000.
- LUMPKIN, G. R. Composition and structural state of columbite-tantalite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. The Canadian Mineralogist, v.36, p. 582-599, 1998.
- MCCARTHY, G. J.; WELTON, J. M. X-Ray Diffraction Data for SnO_2 . An Illustration of the New Powder Data Evaluation Methods. Powder Diffraction, v. 4, n. 3, p. 156–159, 1989.
- MCCUBBIN, F. M.; MASON, H. E.; PARK, H.; PHILLIPS, B. L.; PARISE, J. B.; NEKVASIL, H.; LINDSLEY, D. H. Synthesis and characterization of low-OH fluor-chlorapatite: A single-crystal XRD and NMR spectroscopic study. American Mineralogist, v. 93, n. 1, p. 210–216, 2008.
- MELCHER, F.; GRAUPNER, T.; GÄBLER, H. E.; SITNIKOVA, M.; OBERTHÜR, T.; GERDES, A.; CHUDY, T. Mineralogical and chemical evolution of tantalum–(niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. Ore Geology Reviews, v. 89, p. 946-987, 2017.
- MORRIS, M. C.; MCMURDIE, E. H.; EVANS, E. H.; PARETZKIN, B.; PARKER, H. S.; PANAGIOTOPOULOS, N. C. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards, Monograph 25, section 18, 1981.
- MULJA, T.; WILLIAMS-JONES, A. E.; MARTIN, R. F.; WOOD, S. A. Compositional variation and structural state of columbite-tantalite in rare-element granitic

- pegmatites of the Preissac-Lacorne Batholith, Quebec, Canada. *American Mineralogist*, v. 81, n. 1–2, p. 146–157, 1996.
- NEUMANN, R.; AVELAR, A. N.; DA COSTA, G. M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. *Minerals Engineering*, v. 55, p. 80-86, 2014.
- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L. & ALCOVER NETO, A. Parte II: Caracterização tecnológica de minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A. & FRANÇA, S.C.A. (ed.). *Tratamento de minérios*. 5. ed. CETEM/MCT, p.85 – 137, 2010.
- NEUMANN, R.; ÁVILA, C. A.; CIDADE, T. P.; NASCIMENTO, L. S.; ALVES, F. E. A.; GARCIA, P. H. V.; VASCONCELOS, F. F.; MOUTINHO, V. F.; SILVA, V. H. R. M.; FAULSTICH, F. R. L.; CUNHA, F. C. M. B. Mineralogia dos pegmatitos da região da Mina do Volta Grande, Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. In: 49º Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro. *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Geologia*, p. 1772, 2018.
- NOVAK, G. A.; GIBBS, G. V. The crystal chemistry of the silicate garnets. *American Mineralogist*, 56, p. 791-825, 1971.
- ORTIZ, A. L.; CUMBRERA, F. L.; SÁNCHEZ-BAJO, F.; GUIBERTEAU, F.; CARUSO, R. Fundamental parameters approach in the Rietveld method: a study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 11, p. 1845–1851, 2000.
- PEREIRA, R. M.; LIMA, P. R. A. D. S.; ÁVILA, C. A. *Minerais em grãos: técnicas de coleta, preparação e identificação*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.
- PHILIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. *Applied Geochemistry*, v. 12, n. 2, p. 175–180, 1997.
- PISTORINO, M.; NESTOLA, F.; BOFFA BALLARAN, T.; DOMENEGHETTI, M. C. The effect of composition and cation ordering on the compressibility of columbites up to 7 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 33, n. 8–9, p. 593–600, 2006.

- RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. FullProf Suite: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching & integrated intensity refinements of X-ray and/or neutron data, *Physica B: Condensed Matter*, v. 192, p. 55-69, 1993.
- ROMER, R. L.; SMEDS, S. A.; ČERNÝ, P. Crystal-chemical and genetic controls of U-Pb systematics of columbite-tantalite. *Mineralogy and Petrology*, v. 57, n. 3–4, p. 243–260, 1996.
- ROTHBAUER, R. Untersuchung eines 2M1-muskovits mit neutronenstrahlen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatsh* 44, p. 143-154, 1971.
- SANCHEZ-SEGADO, S.; MONTI, T.; KATRIB, J.; KINGMAN, S.; DODDS, C.; JHA, A. Towards sustainable processing of columbite group minerals: elucidating the relation between dielectric properties and physico-chemical transformations in the mineral phase. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, 2017.
- SANTOS, R. Y. O.; LISBOA, V. A. C. L.; OLIVEIRA, J. R. S.; BARROS, T. S. C.; SANTOS, T. J. C.; BARROS, P. S. C. Mapeamento geológico do Pegmatito Alto do Urubu, município de Picuí (PB), Faixa Seridó, Província Pegmatítica da Borborema. *Revista Principia*, n. 43, p. 223-233, 2018.
- SARAVANAN, R. *Non-Linear Optical Materials*. Millersville, PA, Estados Unidos da América: Materials Research Forum LLC, 2018.
- SCORZA E. P. Província Pegmatítica da Borborema (Nordeste do Brasil). Ministério da Agricultura, Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão da Geologia e Mineralogia, *Boletim* 112, 1944.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.
- SILVA, V. H. R. M.; CUNHA, F. C. M. B.; ÁVILA, C. A.; NEUMANN, R.; VASCONCELOS, F. F. Estudo da ilmenita e da columbita-tantalita de

- pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. In: XXXVIII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica e Cultural, Rio de Janeiro. Caderno de Resumos da 7ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, p. 950-951, 2016.
- SIM, G. A.; SUTTON, L. E. (EDS.). Molecular Structure by Diffraction Methods. Cambridge: Royal Society of Chemistry, v. 4, 1976.
- SMITH, J. V.; ARTIOLI, G.; KVICK, A. Low albite: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$: Neutron diffraction study of crystal structure at 13 K. *American Mineralogist*, 71, p. 727-733, 1986.
- STURDIVANT, J. H. 6. The Crystal Structure of Columbite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 75, n. 1, 1930.
- SWANSON, H. E; FUYAT, R. K; UGRINIC G. M. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards, Circular 539, v. 4, 1955.
- SWANSON, H. E.; COOK, M. I.; ISAACS, T.; EVANS, E. H. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards, Circular 539, v. 9, 1960.
- SWANSON, H. E. MCMURDIE, H. F.; MORRIS, M. C.; EVANS, E. H. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standards, Monograph 25, section 7, 1969.
- TARANTINO, S. C.; ZEMA, M.; PISTORINO, M.; DOMENEGHETTI, M. C. High-temperature X-ray investigation of natural columbites. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 30, n. 10, p. 590–598, 2003.
- TARANTINO S. C.; ZEMA M. Mixing and ordering behavior in manganocolumbite-ferrocolumbite solid solution: A single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, 90, p. 1291-1300, 2005.
- TARANTINO, S. C.; ZEMA, M.; BOFFA BALLARAN, T. Crystal structure of columbite under high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 37, n. 10, p. 769–778, 2010.
- TEALDI, C.; MOZZATI, M. C.; MALAVASI, L.; CIABATTONI, T.; AMANTEA, R.; AZZONI, C. B. Columbite-type $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ solid solution: structural and

magnetic characterization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 6, n. 15, p. 4056–4061, 2004.

TOBY, B. H. *R* factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

WENGER, M.; ARMBRUSTER, T.; GEIGER, C. A. Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *American Mineralogist*, v. 76, p. 1897-1904, 1991.

WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, v. 95, n. 1, p. 185–187, 2010.